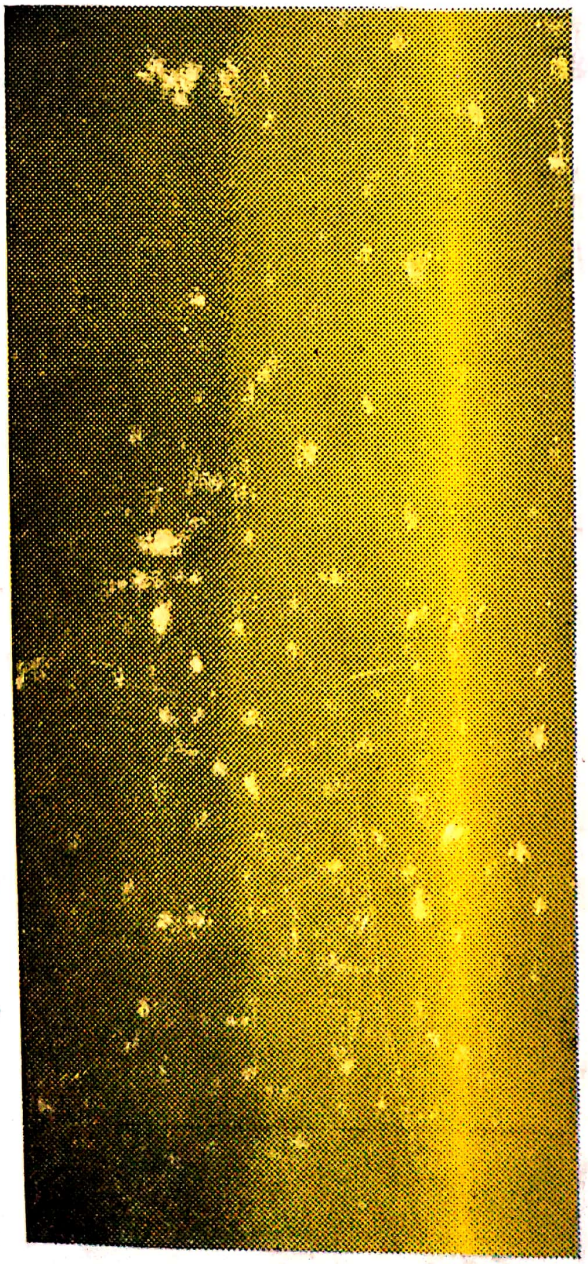
SERIA
INGINERIA
CHIMICĂ

GH. LUPUȘOR * ECAT. MERICĂ
C. GOREA



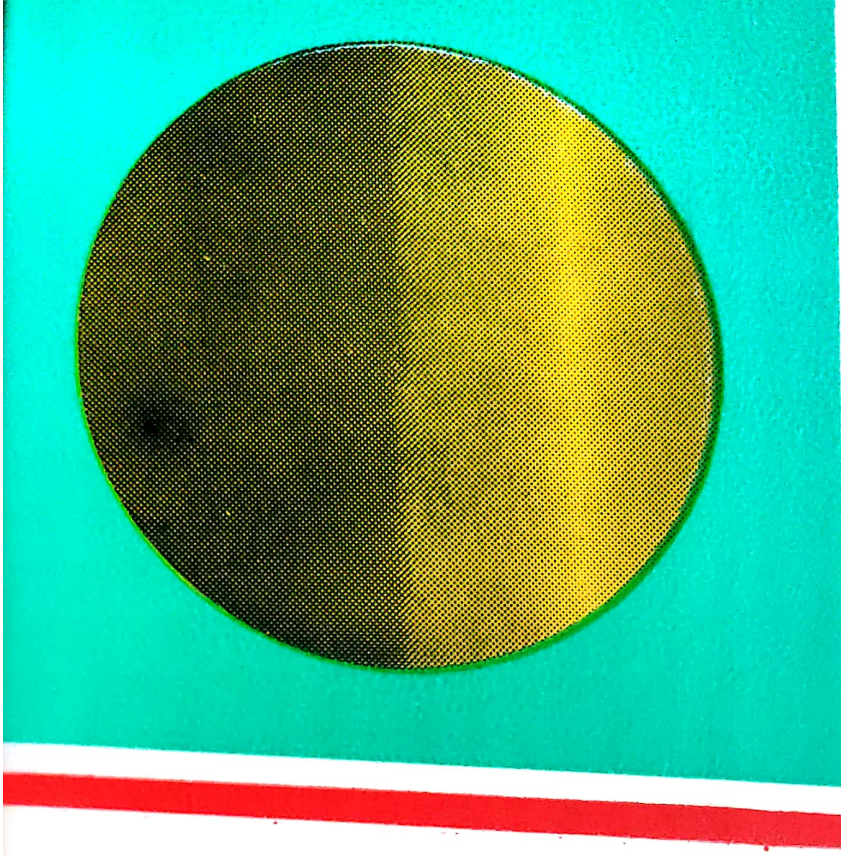
INGINERIA SINTEZEI INTERMEDIARILOR AROMATICI

PROCESE FUNDAMENTALE

2

EDITURA TEHNICĂ

Scanned with OKEN Scanner



La elaborarea lucrării de față autorii au dorit să aducă o modestă contribuție la completarea literaturii tehnice de specialitate în domeniul ingineriei chimice organice.

În pofida fluxului informațional deosebit de bogat din diferite domenii ale chimiei și ingineriei chimice, dificultatea corelării datelor și aplicării noțiunilor teoretice la problemele practice ale sintezei organice explică numărul redus al tratatelor de specialitate.

Structura materialului are un caracter de unicitate prin aceea că oferă „trusa de cunoștințe", utilă inginerului chimist pentru înțelegerea fenomenologiei chimice, fără de care conceperea inspirată și conducerea competentă a proceselor tehnologice sînt dificil, dacă nu imposibil, de realizat.

Scanned with OKEN Scanner

Conf. dr. ing. Gheorghe LUPUȘOR
ing. Ecaterina MERICĂ
ing. Camelia GOREA

INGINERIA SINTEZEI INTERMEDIARILOR AROMATICI

PROCESE FUNDAMENTALE

2

EDITURA TEHNICĂ
BUCUREȘTI – 1981

Scanned with OKEN Scanner

Lucrarea tratează procesele fundamentale aplicate în industria organică de sinteză a intermediarilor aromatici.

Pe baza celor mai noi date bibliografice existente în literatura mondială de specialitate, accentuîndu-se fenomenologia chimică, cu evidențierea parametrilor cinetici și termodinamici, sînt tratate procesele de: halogenare, nitrare, sulfonare, alchilare, aminare prin reducere, acilarea aminelor aromatice, oxidare, esterificare, împreună cu tehnologiile respective.

Lucrarea se adresează inginerilor tehnologi, proiectanți și cercetători din domeniul chimiei organice de sinteză, putînd să fie folosită și de studenții facultăților de profil.

Control științific : Prof. dr. ing. RAUL MIHAIL
Redactor : Ing. FILOMENOS SAVIN
Tehnoredactor : MARIA TRĂSNEA
Coperta și supracoperta seriei :
OTTO NECSOIU PARASCHIV

Bun de tipar : 20.I.1981. Coli de tipar : 25,50
C.7. 66.091 : 678.746

Tiparul executat sub cd. 169 la
Intreprinderea poligrafică Iași
Str. 7 Noiembrie nr. 49

Scanned with OKEN Scanner

CUVÎNT ÎNAINTE

Prin elaborarea lucrării de față autorii au dorit să aducă o contribuție la mai buna cunoaștere și înțelegere a domeniului intermediarilor aromatici. Cartea se adresează, în principal, tehnologilor chimiști care lucrează în domeniul sintezei organice. Datorită însă faptului că în tratarea materialului, în contextul introducerii ultimelor noutăți sînt menționate procedee noi, unele abia în faza incipientă a încercărilor de laborator, care pot sugera direcții noi de investigare, cartea este utilă în egală măsură tuturor chimiștilor organicieni.

Capitolele sînt structurate într-un mod unitar, începînd cu reacția chimică și terminînd cu tehnologia industrială. Aspectele complexe ale sintezei intermediarilor aromatici sînt abordate într-o manieră care îmbină elementele de ingineria reacției chimice cu problemele tehnologice. Astfel, se acordă o atenție deosebită aspectelor termodinamice și cinetice, iar factorii care influențează desfășurarea procesului sînt tratați detaliat. Numeroasele date termodinamice și cinetice prezentate sînt de reală utilitate pentru proiectarea tehnologică.

Pentru lărgirea sferei de cunoștințe a tehnologilor chimiști, au fost introduse noi capitole privitoare la dezalchilare, reducere electro-chimică, amonoliză oxidativă în sinteza intermediarilor aromatici într-o tratare modernă, pe baza celor mai recente informații în domeniu.

În încercarea de a evita discontinuitățile inerente unei astfel de tratări a proceselor fundamentale, autorii s-au străduit să mențină un echilibru între elementele clasice și aspectele moderne.

Pentru alcătuirea lucrării autorii au consultat un mare număr de articole apărute în literatura științifică de specialitate și cea de brevete, din care au fost selectate aproximativ 1 000 de referințe bibliografice.

Autorii doresc să mulțumească pe această cale editurii Pergamon Press, societăților The Chemical Society (London), American Chemical Society, Society of Chemical Industry (London) și redacțiilor publicațiilor Chemical Engineering Progress și Chemical Engineering-Mc Graw Hill pentru permisiunea deosebit de amabilă de a reproduce figuri și tabele necesare ilustrării stadiului actual al cunoștințelor în domeniu.

AUTORII

Scanned with OKEN Scanner

FOREWORD

By writing the present book the authors wish to bring a contribution to a better knowledge and understanding of the field of aromatic intermediates.

The work is intended primarily for technologysts working in organic synthesis. However, due to the fact that along with the classical methods the latest news in the field are presented, even when laboratory trials only, suggesting thus new ways of investigation, the book would be of an equal interest to all organic chemists.

The chapters are structured in an unitary manner, from the chemical reaction till the industrial technology.

The complex aspects of the synthesis of aromatic intermediates are approached in a manner joining the elements of chemical reaction engineering and the technologycal problems. Thus, a particular attention is paid to the thermodynamic and kinetic features while factors influencing the process development are treated in detail. The numerous thermodynamic and kinetic data given are of a real usefulness for process design and development.

To enlarge the knowledge area of organic technologysts new chapters dealing with dealkylation, electrochemical reduction and oxydative ammonolysis in synthesis of aromatic intermediates were introduced and treated on the basis of the most up-to-date information in the field.

Trying to avoid discontinuities inherent to such an approach the authors endeavoured to keep a balance between the classical and modern aspects.

From the numerous papers and patents consulted by the authors in scientific journals and patent literature while elaborating this book about a thousand were selected and given as references.

ACKNOWLEDGEMENT

The authors are much indebted to and wish to acknowledge Pergamon Press, The Chemical Society (London), American Chemical Society, Society of Chemical Industry (London), and to editors of Chemical Engineering Progress and Chemical Engineering—McGraw Hill for their extremely kind permission reproduce to figures and tables qutie necessary for illustrating the present state of knowledge in the field.

AUTHORS

Scanned with OKEN Scanner

CUPRINS

1. HALOGENAREA 15

1.1. Aspecte generale 15
1.2. Agenţi şi catalizatori de halogenare 18
1.2.1. Fluorurarea 18
1.2.2. Clorurarea 21
1.2.3. Bromurarea 25
1.2.4. Iodurarea 25
1.3. Factorii care influenţează halogenarea 26
1.3.1. Factori termodinamici 26
1.3.2. Factori cinetici 26
1.4. Termodinamica halogenării 33
1.5. Cinetica halogenării compuşilor aromatici 40
1.5.1. Cinetica clorurării 40
1.5.2. Cinetica bromurării 56
1.5.3. Cinetica iodurării 58
1.6. Tehnologii de halogenare 60
1.6.1. Clorurarea benzenului 60
1.6.2. Clorurarea toluenului 64
1.6.3. Clorurarea fenolului 66
Bibliografie 67

2. NITRAREA 71

2.1. Aspecte generale 71
2.2. Agenţi de nitrare. Catalizatori 71
2.3. Factorii care influenţează nitrarea 76
2.3.1. Factori termodinamici 76
2.3.2. Factori cinetici 77
2.4. Termodinamica nitrării 85
2.5. Cinetica nitrării 87
2.5.1. Nitrarea benzenului 87
2.5.2. Nitrarea toluenului 88
2.5.3. Nitrarea xilenului 90
2.5.4. Nitrarea halobenzenilor 90
2.5.5. Nitrarea aminelor aromatice 92
2.6. Tehnologia nitrării 93
2.6.1. Probleme generale. Aparatura 93
2.6.2. Nitrarea benzenului 97
2.6.3. Nitrarea clorbenzenului 98
2.6.4. Nitrarea toluenului 99
2.6.5. Nitrarea fenolilor 101
2.6.6. Nitrarea naftalinei 102
2.6.7. Nitrarea antrachinonei 103
Bibliografie 103

3. SULFONAREA 107

3.1. Aspecte generale 107
3.2. Agenţi şi catalizatori de sulfonare 107
3.3. Factorii care influenţează sulfonarea 112

Scanned with OKEN Scanner

3.3.1. Factori termodinamici . . . 112
3.3.2. Factori cinetici . . . 114
3.4. Termodinamica sulfonării . . . 119
3.5. Cinetica sulfonării . . . 120
3.5.1. Sulfonarea benzenului . . . 120
3.5.2. Sulfonarea toluenului . . . 121
3.5.3. Sulfonarea xilenului . . . 122
3.5.4. Sulfonarea nitrobenzenului . . . 122
3.5.5. Sulfonarea naftalinei . . . 123
3.5.6. Sulfonarea antracenului și fenantrenului . . . 123
3.5.7. Sulfonarea antrachinonei . . . 124
3.5.8. Sulfonarea aminelor aromatice . . . 124
3.6. Tehnologii de sulfonare . . . 125
3.6.1. Aparatura de sulfonare . . . 125
3.6.2. Separarea acizilor sulfonici . . . 130
3.6.3. Controlul analitic al sulfonării . . . 131
3.6.4. Sulfonarea benzenului . . . 131
3.6.5. Sulfonarea alchilbenzenilor . . . 132
3.6.6. Sulfonarea naftalinei . . . 133
3.6.7. Sulfonarea antrachinonei . . . 134
3.6.8. Sulfonarea aminelor aromatice . . . 135
3.7. Clorosulfonarea . . . 137
3.7.1. Aspecte generale . . . 137
3.7.2. Factorii care influențează clorosulfonarea . . . 138
3.7.3. Aspecte tehnologice . . . 140
Bibliografie . . . 141
4. ALCHILAREA . . . 145
4.1. Aspecte generale . . . 145
4.2. Agenți și catalizatori de alchilare . . . 147
4.3. Factorii care influențează alchilarea . . . 150
4.3.1. Factori termodinamici . . . 150
4.3.2. Factori cinetici . . . 151
4.4. Termodinamica alchilării . . . 155
4.4.1. Alchilarea hidrocarburilor aromatice . . . 155
4.4.2. Alchilarea fenolilor . . . 166
4.4.3. Alchilarea aminelor aromatice . . . 167
4.5. Cinetica alchilării . . . 169
4.5.1. Cinetica alchilării benzenului cu olefine . . . 169
4.5.2. Cinetica alchilării benzenului cu compuși halogenați . . . 187
4.5.3. Cinetica alchilării benzenului cu alcooli . . . 190
4.5.4. Cinetica alchilării derivaților substituiți ai benzenului . . . 192
4.5.5. Cinetica alchilării naftalinei . . . 196
4.5.6. Cinetica alchilării fenolilor. Alchilarea C—C . . . 197
4.5.7. Cinetica alchilării fenolilor. Alchilarea O—C . . . 208
4.5.8. Cinetica alchilării aminelor aromatice. Alchilarea N—C . . . 210
4.6. Tehnologii de alchilare . . . 216
4.6.1. Tehnologia alchilării hidrocarburilor aromatice . . . 216
4.6.2. Tehnologia alchilării fenolilor . . . 220
4.6.3. Tehnologia alchilării aminelor aromatice . . . 225
4.7. Dezalchilarea . . . 226
4.7.1. Cinetica hidrodezalchilării termice . . . 227
4.7.2. Cinetica hidrodezalchilării catalitice . . . 233
4.7.3. Tehnologia hidrodezalchilării . . . 235
Bibliografie . . . 236

Scanned with OKEN Scanner

3.3.1. Factori termodinamici 112
3.3.2. Factori cinetici 114
3.4. Termodinamica sulfonării 119
3.5. Cinetica sulfonării 120
3.5.1. Sulfonarea benzenului 120
3.5.2. Sulfonarea toluenului 121
3.5.3. Sulfonarea xilenului 122
3.5.4. Sulfonarea nitrobenzenului 122
3.5.5. Sulfonarea naftalinei 123
3.5.6. Sulfonarea antracenului și fenantrenului 123
3.5.7. Sulfonarea antrachinonei 124
3.5.8. Sulfonarea aminelor aromatice 124
3.6. Tehnologii de sulfonare 125
3.6.1. Aparatura de sulfonare 125
3.6.2. Separarea acizilor sulfonici 130
3.6.3. Controlul analitic al sulfonării 131
3.6.4. Sulfonarea benzenului 131
3.6.5. Sulfonarea alchilbenzenilor 132
3.6.6. Sulfonarea naftalinei 133
3.6.7. Sulfonarea antrachinonei 134
3.6.8. Sulfonarea aminelor aromatice 135
3.7. Clorosulfonarea 137
3.7.1. Aspecte generale 137
3.7.2. Factorii care influențează clorosulfonarea 138
3.7.3. Aspecte tehnologice 140
Bibliografie 141

4. ALCHILAREA 145
4.1. Aspecte generale 145
4.2. Agenți și catalizatori de alchilare 147
4.3. Factorii care influențează alchilarea 150
4.3.1. Factori termodinamici 150
4.3.2. Factori cinetici 151
4.4. Termodinamica alchilării 155
4.4.1. Alchilarea hidrocarburilor aromatice 155
4.4.2. Alchilarea fenolilor 166
4.4.3. Alchilarea aminelor aromatice 167
4.5. Cinetica alchilării 169
4.5.1. Cinetica alchilării benzenului cu olefine 169
4.5.2. Cinetica alchilării benzenului cu compuși halogenați 187
4.5.3. Cinetica alchilării benzenului cu alcooli 190
4.5.4. Cinetica alchilării derivaților substituiți ai benzenului 192
4.5.5. Cinetica alchilării naftalinei 196
4.5.6. Cinetica alchilării fenolilor. Alchilarea C—C 197
4.5.7. Cinetica alchilării fenolilor. Alchilarea O—C 208
4.5.8. Cinetica alchilării aminelor aromatice. Alchilarea N—C 210
4.6. Tehnologii de alchilare 216
4.6.1. Tehnologia alchilării hidrocarburilor aromatice 216
4.6.2. Tehnologia alchilării fenolilor 220
4.6.3. Tehnologia alchilării aminelor aromatice 225
4.7. Dezalchilarea 226
4.7.1. Cinetica hidrodezalchilării termice 227
4.7.2. Cinetica hidrodezalchilării catalitice 233
4.7.3. Tehnologia hidrodezalchilării 235
Bibliografie 236

Scanned with OKEN Scanner

5. AMINAREA PRIN REDUCERE 241

5.1. Aspecte generale 241
5.2. Metode de reducere. Agenţi şi catalizatori 242
5.2.1. Reducerea cu fier în mediu de electrolit 244
5.2.2. Reducerea cu metale în mediu alcalin 245
5.2.3. Reducerea cu sulfuri 246
5.2.4. Reducerea cu alţi agenţi 246
5.2.5. Reducerea catalitică 249
5.3. Factorii care influenţează aminarea prin reducere 250
5.3.1. Factori termodinamici 250
5.3.2. Factori cinetici 252
5.4. Termodinamica aminării prin reducere 259
5.5. Cinetica aminării prin reducere 260
5.5.1. Reducerea cu fier în mediu de electrolit 260
5.5.2. Reducerea cu sulfuri 261
5.5.3. Reducerea la hidrazoderivaţi. Transpoziţia benzidinică 263
5.5.4. Hidrogenarea catalitică 264
5.6. Tehnologii de aminare prin reducere 269
5.6.1. Tehnologia reducerii prin procedeul Béchamp 269
5.6.2. Tehnologia reducerii cu sulfuri 273
5.6.3. Tehnologia reducerii cu metale în mediu alcalin 276
5.6.4. Tehnologia reducerii catalitice 277
5.7. Reducerea electrochimică 281
5.7.1. Aspecte generale 281
5.7.2. Factorii care influenţează reducerea electro-chimică 284
5.7.3. Tehnologii de reducere electrochimică 287
Bibliografie 289

6. ACILAREA AMINELOR AROMATICE 294

6.1. Aspecte generale 294
6.2. Agenţi de acilare 295
6.3. Cinetica acilării. Factorii care influenţează procesul 297
6.4. Tehnologia acilării 299
6.4.1. Formilarea şi acetilarea 299
6.4.2. Obţinerea azonaftolilor 300
6.4.3. Obţinerea acetoacetarilidelor 300
Bibliografie 301

7. OXIDAREA 302

7.1. Aspecte generale 302
7.2. Agenţi şi catalizatori de oxidare 303
7.3. Factorii care influenţează oxidarea 311
7.3.1. Factori termodinamici 311
7.3.2. Factori cinetici 311
7.4. Termodinamica oxidării 325
7.5. Cinetica oxidării 329
7.5.1. Oxidarea hidrocarburilor aromatice 329
7.5.2. Oxidarea fenolilor 348
7.5.3. Oxidarea aminelor aromatice 349
7.6. Tehnologii de oxidare 350
7.6.1. Oxidarea benzenului 350
7.6.2. Oxidarea toluenului 352
7.6.3. Oxidarea xilenului 355
7.6.4. Oxidarea izopropilbenzenului. Obţinerea fenolului 362
7.6.5. Oxidarea diizopropilbenzenilor 364
7.6.6. Oxidarea naftalinei. Obţinerea anhidridei ftalice 368
7.6.7. Oxidarea tetralinei. Obţinerea α naftolului 370

Scanned with OKEN Scanner

7.6.8. Oxidarea antracenului. Obținerea antrachinonelor 371
7.6.9. Oxidarea fenolului. Obținerea pirocatehinei și hidrochinonei . . . 373
7.7. Amonoliza oxidativă 375
7.7.1. Aspecte generale 375
7.7.2. Agenți și catalizatori pentru amonoliza oxidativă 376
7.7.3. Termodinamica amonolizei oxidative 377
7.7.4. Factorii care influențează amonoliza oxidativă. Cinetica procesului 378
7.7.5. Tehnologia amonolizei oxidative 383
Bibliografie 384

8. ESTERIFICAREA 389
8.1. Aspecte generale 389
8.2. Solvenți și catalizatori de esterificare 390
8.3. Factorii care influențează esterificarea 393
8.3.1. Factori termodinamici 393
8.3.2. Factori cinetici 393
8.4. Termodinamica esterificării 397
8.5. Cinetica esterificării 398
8.5.1. Esterificarea acizilor benzoici 398
8.5.2. Esterificarea acidului salicilic 400
8.5.3. Esterificarea anhidridei ftalice 400
8.5.4. Esterificarea acizilor naftoici 402
8.6. Tehnologia esterificării 403
Bibliografie 406

Scanned with OKEN Scanner

CONTENTS

1 Halogenation 15
1.1. General discussion 15
1.2. Halogenating agents and catalysts 18
1.2.1. Fluorination 18
1.2.2. Chlorination 21
1.2.3. Bromination 25
1.2.4. Iodination 25
1.2. Factors affecting halogenation 26
1.3.1. Thermodynamic factors 26
1.3.2. Kinetic factors 26
1.4. Thermodynamics of halogenation 33
1.5. Kinetics of halogenation 40
1.5.1. Kinetics of chlorination 40
1.5.2. Kinetics of bromination 56
1.5.3. Kinetics of iodination 58
1.6. Halogenation practice 60
1.6.1. Chlorination of benzene 60
1.6.2. Chlorination of toluene 64
1.6.3. Chlorination of phenol 66
References 67

2. Nitration 71
2.1. General discussion 71
2.2. Nitrating agents. Catalysts 71
2.3. Factors affecting nitration 76
2.3.1. Thermodynamic factors 76
2.3.2. Kinetic factors 77
2.4. Thermodynamics of nitration 85
2.5. Kinetics of nitration 87
2.5.1. Nitration of benzene 87
2.5.2. Nitration of toluene 88
2.5.3. Nitration of xylene 90
2.5.4. Nitration of halobenzenes 90
2.5.5. Nitration of aromatic amines 92
2.6. Technologies of nitration 93
2.6.1. Generalities. Equipment 93
2.6.2. Nitration of benzene 97
2.6.3. Nitration of chlorbenzene 98
2.6.4. Nitration of toluene 99
2.6.5. Nitration of phenols 101
2.6.6. Nitration of naphthalene 102
2.6.7. Nitration of anthraquinone 103
References 103

3. Sulfonation 107
3.1. General discussion 107
3.2. Sulfonating agents and catalysts 107
3.3. Factors controlling sulfonation 112

Scanned with OKEN Scanner

3.3.1. Thermodynamics factors . . . 112
3.3.2. Kinetic factors . . . 114
3.4. Thermodynamics of sulfonation . . . 119
3.5. Kinetics of sulfonation . . . 120
3.5.1. Sulfonataon of benzene . . . 120
3.5.2. Sulfonation of toluene . . . 121
3.5.3. Sulfonätion of xylene . . . 122
3.5.4. Sulfonation of nitrobenzene . . . 122
3.5.5. Sulfonation of naphthalene . . . 123
3.5.6. Sulfonation of anthracene and phenanthrene . . . 123
3.5.7. Sulfonation of anthraquinone . . . 124
3.5.8. Sulfonation of aromatic amines . . . 124
3.6. Technical sulfonations . . . 125
3.6.1. Process equipment . . . 125
3.6.2. Separation of sulfonic acids . . . 130
3.6.3. Analytical control of sulfonation . . . 131
3.6.4. Sulfonation of benzene . . . 131
3.6.5. Sulfonation of alkylbenzenes . . . 132
3.6.6. Sulfonation of naphthalene . . . 133
3.6.7. Sulfonation of anthraquinone . . . 134
3.6.8. Sulfonation of aromatic amines . . . 135
3.7. Chlorosulfonation . . . 137
3.7.1. General discusion . . . 137
3.7.2. Factors controlling chlorosulfonation . . . 138
3.7.3. Technical aspects . . . 140
References. . . . 141

4. Alkylation . . . 145
4.1. General discussion . . . 145
4.2. Alkylating agents and catalysts . . . 147
4.3. Factors controlling alkylation . . . 150
4.3.1. Thermodynamic factors . . . 150
4.3.2. Kinetic factors . . . 151
4.4. Thermodynamics of alkylation . . . 155
4.4.1. Alkylation of aromatic hydrocarbons . . . 155
4.4.2. Alkylation of phenols . . . 166
4.4.3. Alkylation of aromatic amines . . . 167
4.5. Kinetics of alkylation . . . 169
4.5.1. Olefin alkylation of benzene . . . 169
4.5.2. Alkylation of benzene with alkylhalides . . . 187
4.5.3. Alkylation of benzene with alcohols . . . 190
4.5.4. Alkylation of substituted derivatives of benzene . . . 192
4.5.5. Alkylation of naphthalene . . . 196
4.5.6. Alkylation of phenols. Alkyl bound to carbon . . . 197
4.5.7. Alkylation of phenols. Alkyl bound to oxygen . . . 208
4.5.8. Alkylation of aromatic amines. Alkyl bound to nitrogen . . . 210
4.6. Technical alkylations . . . 216
4.6.1. Alkylation of aromatic hydrocarbons . . . 216
4.6.2. Alkylation of phenols . . . 220
4.6.3. Alkylation of aromatic amines . . . 225
4.7. Dealkylation . . . 226
4.7.1. Kinetics of thernal hydrodealkylation . . . 227
4.7.2. Kinetics of catalytic hydrodealkylation . . . 233
4.7.3. Dealkylation practice . . . 235
References . . . 236

Scanned with OKEN Scanner

5. Amination by reduction 241
5.1. General discussion 241
5.2. Methods of reduction. Agents and catalysts 242
5.2.1. zron and electrolyte rekqction 244
5.2.2. Metad and alkali reduction 245
5.2.3. Sulfide reduction 246
5.2.4. Miscellaneous reductions 246
5.2.5. Catalytic hydrogenation 249
5.3. Factors controlling amination by reduction 250
5.3.1. Thermodynamic factors 250
5.3.2. Kinetic factors 252
5.4. Thermodynamics of amination by reduction 259
5.5. Kinetics of amination by reduction 260
5.5.1. Iron and electrolyte redqction 260
5.5.2. Sulfide reduction. 261
5.5.3. Reduction to hydrazocompounds. Benzidine nrearragement 263
5.5.4. Catalytic hydrogenation 264
5.6. Technical aminations by reduction 269
5.6.1. Béchamp reduction 269
5.6.2. Sulfide reduction 273
5.6.3. Metal and alkali reduction 276
5.6.4. 277
5.7. Electrolytic reduction 281
5.7.1. General discussion 281
5.7.2. Factors affecting electrolytic reduction 284
5.7.3. Technical electrolytic reductions 287
References 289

6. Acylatyon of aromatic amines 294
6.1. General discussion 294
6.2. Acylating agents 295
6.3. Kinetics of acylation. Factors controlling acylation 297
6.4. Acylation practice 299
6.4.1. Formylation and acetylation 299
6.4.2. Manufacture of azonaphthols 300
6.4.3. Manufacture of acetoacetarylides 300
References 301

7. Oxidation 302
7.1. General discussion 302
7.2. Oxidating agents and catalysts 303
7.3. Factors controlling oxidation 311
7.3.1. Thermodynamic factors 311
7.3.2. Kinetic factors 311
7.4. Thermodynamics of oxydation 325
7.5. Kinetics of oxidation 329
7.5.1. Oxidation of aromatic hydrocarbons 329
7.5.2. Oxidation of phenols 348
7.5.3. Oxidation of aromatic amines 349
7.6. Technical oxidations 350
7.6.1. Oxidation of benzene 350
7.6.2. Oxidation of toluene 352
7.6.3. Oxidation of xylene 355
7.6.4. Oxidation of isopropylbenzene. Manufacture of phenol 362
7.6.5. Oxidation of diisopropylbenzenes 364
7.6.6. Oxidation of naphthalene. Manufacture of phthalic anhydride . . 368
7.6.7. Oxidation of tetraline. Manufacture of α-naphthol 370
7.6.8. Oxidation of anthrance. Manufacture of anthraquinones 371
7.6.9. Oxidation of phenol. Manufacture of pyrocatechin and hydroquinone 373

Scanned with OKEN Scanner

7.7. Ammoxidation 375
7.7.1. General discussion 375
7.7.2. Agents and catalysts 376
7.7.3. Thermodynamics of ammoxidation 377
7.7.4. Factors affecting ammoxidation. Kinetics 378
7.7.5. Ammoxidation practice 383
References 384

8. Esterification 389
8.1. General discussion 389
8.2. Solvents and catalysts 390
8.3. Factors affecting esterification 393
8.3.1. Thermodinamic factors 393
8.3.2. Kinetic factors 393
8.4. Thermodynamics of esterification 397
8.5. Kinetics of esterification 398
8.5.1. Esterification of benzoic acids 398
8.5.2. Esterification of salycilic acid 400
8.5.3. Esterification of phthalic anhydride 400
8.5.4. Esterification of naphthoic acids 402
8.6. Esterification practice 403
References 406

Scanned with OKEN Scanner

1. HALOGENAREA

1.1. ASPECTE GENERALE

Halogenarea este procesul de introducere a unuia sau mai multor atomi de halogen în molecula unui compus organic. Compușii organici din seria aromatică pot fi transformați în derivații halogenați corespunzători, prin reacții de adiție sau substituție, sub acțiunea diverșilor agenți de halogenare, în prezența sau absența catalizatorilor sau luminii.

Introducerea halogenului prin substituție în molecula reactantului aromatic implică înlocuirea unuia sau mai multor atomi de hidrogen sau a altor grupe (hidroxil sau sulfonice).

Prin alegerea adecvată a agenților de halogenare și a condițiilor de lucru se pot obține produși de adiție sau de substituție, în nucleu sau în catena laterală, mono-sau poli-halogenați.

Halogenarea este un proces de importanță primară deoarece compuși halogenați sînt intermediari valoroși pentru industriile de sinteză organică.

Dintre procesele de halogenare, clorurarea se practică pe scară largă în industrie din considerente economice, clorul fiind mai accesibil și mai ieftin. Iodul și bromul, mai scumpe, se folosesc numai în cazuri speciale. Astfel, bromurarea prezintă avantajul înlocuirii ulterioare mai ușoare a bromului cu alte grupe.

Derivații halogenați cu cea mai mare pondere în sinteza intermediarilor aromatici sînt derivații cloruraţi ai benzenului și toluenului [1—4].

Clorbenzenul are o importanță majoră ca materie primă la prepararea fenolului, anilinei, *o*- și *p*-nitroclorbenzenului, 2,4-dinitroclorbenzenului, a căror prelucrare ulterioară conduce la *p*-nitrofenol, *o*-nitroanisol, dianisidină, *p*- nitroanilină, dinitrofenol. De asemenea, prin condensarea clorbenzenului cu cloralul se obține un produs folosit pe scară largă în combaterea dăunătorilor, DDT-ul.

Diclorbenzenii sînt folosiți ca solvenți cu punct de fierbere ridicat într-o serie de reacții. Prin transformarea diclorbenzenilor în nitroderivați se obține materia primă pentru sinteza clor-nitroanilinelor, cloraminofenolilor și a esterilor lor alchilici corespunzători. *p*-Diclorbenzenul se utilizează ca insecticid.

o-şi *p*-*Diclorbenzenii* constituie materia primă pentru sinteza hidrochinonei, pirocatehinei (şi a esterilor lor), fenilen-diaminelor. Nitroderivaţii *m*-diclorbenzenului conduc la eterii aminorezorcinei şi a altor produşi obţinuţi prin înlocuirea atomului de clor.

Sulfamidele obţinute din diclorbenzeni se folosesc ca plastifianţi pentru eterii celulozei.

Triclorbenzenul, amestec de izomeri 1, 2, 3- şi 1, 2, 4-, este un bun solvent organic utilizat ca mediu de reacţie datorită reactivităţii chimice scăzute. 1, 2, 4-Triclorbenzenul pur se foloseşte la sinteza Azoaminei bordo 0, trecînd prin faza de 2, 4, 5-triclor-nitrobenzen. Izomerul 1, 2, 3 reprezintă materia primă pentru colorantul Violet de tioindigo.

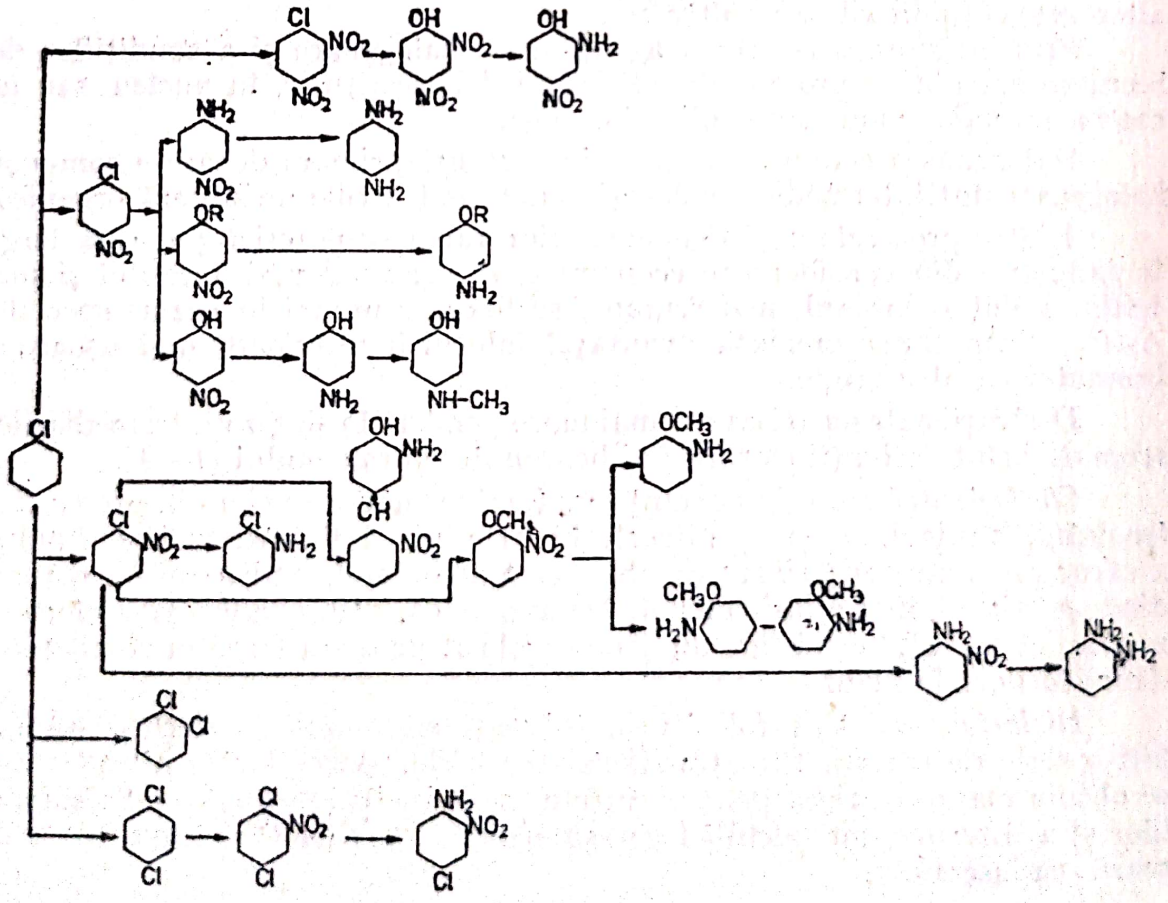
1, 2, 4, 5-Tetraclorbenzenul conduce prin hidroliză alcalină (la temperatură şi presiune ridicată) la 2, 4, 5-triclorfenol, produs utilizat la obţinerea acidului 2, 4, 5- T cu acţiune ierbicidă.

Hexaclorbenzenul, de asemenea, în urma unui proces de hidroliză alcalină conduce la pentaclorfenol, utilizat ca fungicid.

Hexaclorciclohexanul (*H.C.H.*), produsul clorurării fotochimice aditive a benzenului, are largi utilizări ca insecticid.

o-Clortoluenul se poate prelucra în vederea obţinerii acidului *o*-clorbenzoic şi *o*-clor-clorurii de benziliden.

p-Clortoluenul este folosit la fabricarea acidului *p*-clorbenzoic, *p*-clor-clorurii de benziliden, *p*-clor-fenil-triclor-metanului, a cresidinei şi 2, 4-diclor-touenului.



2, 4-Diclor-toluenul este o materie primă pentru obținerea 2, 4-diclor-trifenil-metanului și a acidului 2,4-diclor-benzoic.

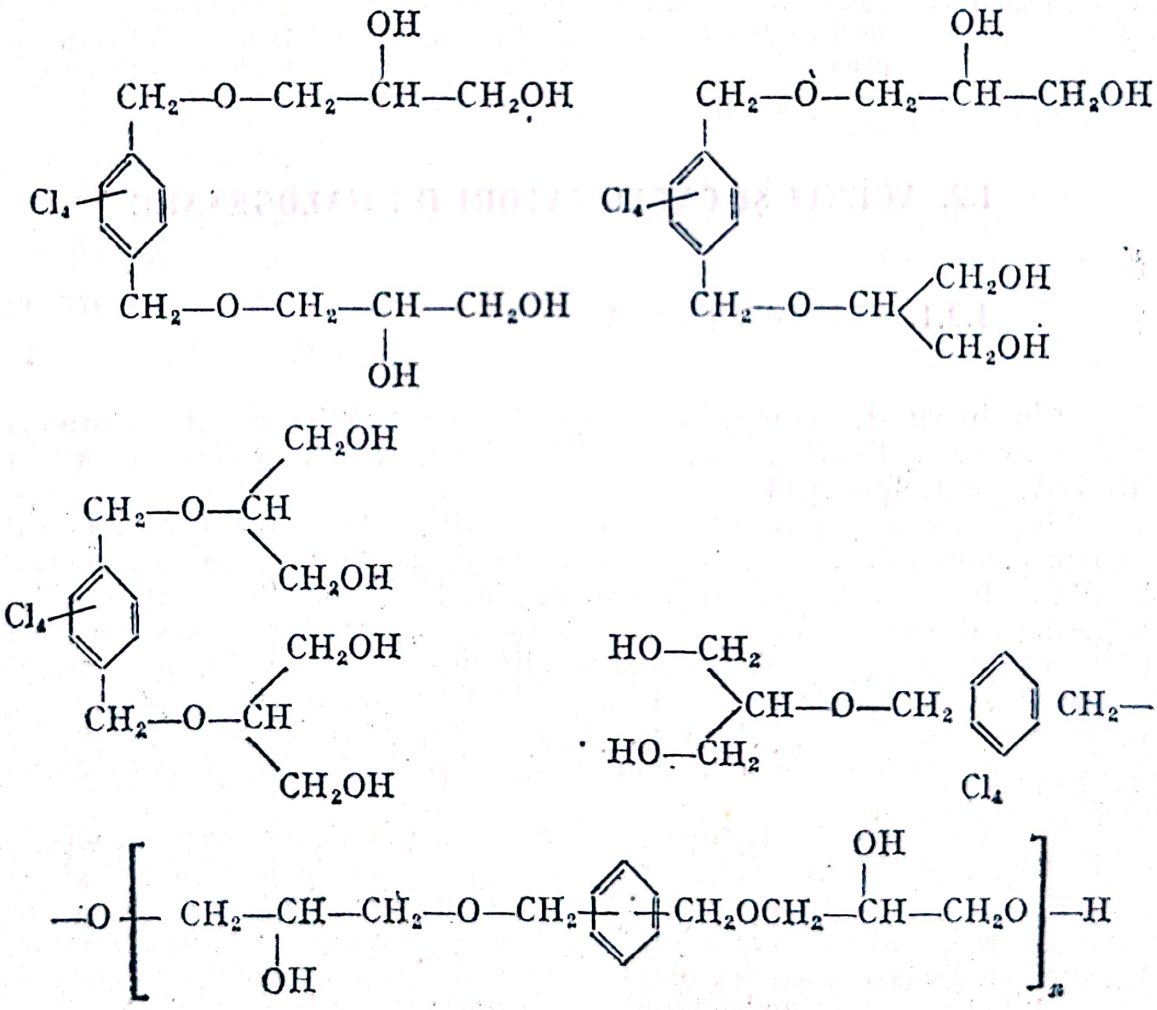
Prin clorurarea toluenului în catena laterală se obțin alți intermediari importanți pentru industria organică :

— fenil-triclor-metanul, folosit ca agent de benzoilare ;

— clorura de benzil, din care se poate obține alcool benzilic, difenil-metan, benzoat de benzil.

O serie de utilizări ale derivaților clorurați ai benzenului sînt ilustrate în schema de la pag. 16.

Tetraclorxilenii diclorurați pot fi utilizați la prepararea unor compuși polihidroxilați, intermediari în sinteza spumelor poliuretanice rigide, cu proprietăți inhibitoare de flacără. Astfel, prin reacția tetraclor-xilenilor diclorurați cu poliolii (glicerină, trimetilolpropan etc.) se formează polieteri-polioli clorurați. De exemplu, prin reacția cu glicerină se obține un amestec de izomeri și unii dimeri și trimeri cu următoarele structuri :



În sinteza coloranților organici se folosesc o gamă largă de intermediari aromatici halogenați, dintre care o parte sînt cuprinși în tabelul 1.1.

Tabelul 1.1

Intermediari halogenați în sinteza coloranților organici

Intermediari halogenați	Domeniul de aplicare	Intermediarii halogenați	Domeniul de aplicare
Clorbenzantronă	Fabricare izoviolantronei (colorant de cadă antrachinonic)	2,5-Diclor-anilină	Fabricarea pigmenților azoici galbeni
2- și 4-Clorfenoli	Fabricarea coloranți azoici	2-Clor-benztiazol	Fabricarea coloranți reactivi
4-Clorfenol	Fabricarea chinizarinei	2,4-Dinitro-6-brom-anilină	Fabricare coloranți azoici de dispersie
1-Amino-2-metil-4-clorantrachinonă	Fabricare coloranți antrachinonici acizi	1-Brom-2-amino-3-clor-antrachinonă	Fabricare coloranți antrachinonici
5-Clor-7-metoxi-4-metilisatină	Fabricare coloranți indigoizi	2,3-Dibrom-1,4-diamino-antrachinonă	Fabricare coloranți antrachinonici de dispersie
2,6-Diclor-4-nitro-anilină	Fabricare coloranți pentru blănuri	1-Amino-2,4-dibrom antrachinonă	Fabricare coloranți antrachinonici
6-Clor-2,4-dinitro-anilină	Fabricare coloranți azoici de dispersie și a pigmenților	3,9-Dibrom-benzantronă	Fabricare coloranți antrachinonici de cadă

1.2. AGENȚI ȘI CATALIZATORI DE HALOGENARE

1.2.1. FLUORURAREA

Prin fluorurarea compușilor aromatici se pot obține o serie de produse importante ca: fluorbenzeni, octafluortoluen, decafluorxilen, octafluornaftalină, pentafluorpiridină.

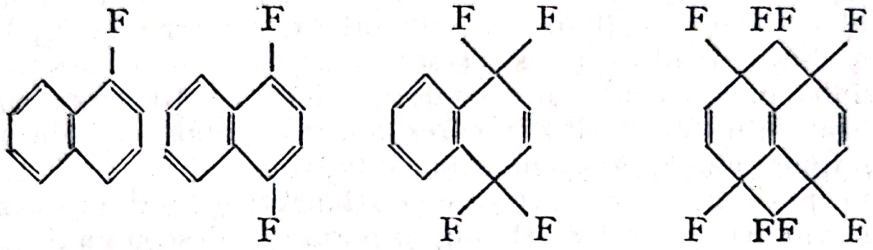
Fluorurarea nu poate fi efectuată cu fluor elementar, datorită pe de o parte căldurii de reacție foarte ridicate și, pe de altă parte, reacțiilor simultane de adiție și substituție care conduc la derivați fluorurați ai hidrocarburilor saturate ciclice. Uneori, prin ruperea legăturilor C—C se formează derivați fluorurați ai hidrocarburilor alifatice. De exemplu, prin reacția benzenului, în fază de vapori, cu fluor diluat cu azot se obțin derivați fluorurați ai hidrocarburilor saturate (de la metan pînă la pentan), produși de fluorurare ai hexahidrobenzenului (C_6F_{12} și C_6HF_{11}) și ai dodecahidrobifenilului ($C_{12}F_{22}$).

Una din metodele de fluorurare se bazează pe descompunerea termică a parafinelor fluorurate [5]. Astfel, la temperatură de 630—640°C și presiune de 1 at, pe catalizator de platină, s-a obținut, prin descompunerea termică a tribromfluormetanului, hexafluorbenzen cu randament de 48%. Aplicînd în același scop descompunerea termică a diclor-fluor-metanului sau 1, 2-diclor-1, 2-difluormetanului s-au obținut randamente mai scăzute.

Fluorurile metalelor polivalente sînt agenți de fluorurare excelenți pentru reacțiile industriale. Utilizarea lor este, însă, limitată de costul

ridicat, fiind necesară și regenerarea prin reacții cu fluor elementar. Cele mai eficiente fluoruri metalice sînt : pentafluorura de stibiu, tetrafluorura de plumb, trifluorura de cobalt.

Trifluorura de cobalt reacționează la temperaturi cuprinse între 100 și 140°C cu hidrocarburile aromatice, formînd derivații fluorurați corespunzători și difluorură de cobalt. În acest caz au loc însă și reacții de adiție a fluorului la legăturile duble. Fluorurarea hidrocarburilor aromatice cu tetrafluorcobaltiat ($KCoF_4$) necesită condiții mai blînde decît triclorura de cobalt. S-au fluorurat prin această metodă benzenul, naftalina și tetralina [6]. Produșii de fluorurare ai naftalinei sînt următorii :



Naftalina s-a fluorurat în topitură la temperatura de 300°C, în decurs de 70 min, în curent de azot.

Ca agenți de fluorurare s-au mai utilizat fluorurile de argint, mangan, ceriu și alte metale, care s-au dovedit, însă, mai puțin eficiente.

Fluoruri organice se mai pot obține prin reacția fluorurilor de sodiu sau potasiu cu alchil-hidrogen sulfați sau cu cloruri acide :

$$RHSO_4 + NaF \longrightarrow RF + NaHSO_4$$

$$RCOCl + KF \longrightarrow RCOF + KCl$$

Datorită reacțiilor secundare de adiție a fluorului, care conduc la polifluorciclohexani, apare necesitatea dehidrofluorurării și a defluorurării acestora în scopul obținerii derivatului aromatic dorit. Astfel, în vederea obținerii polifluorbenezenilor (și a altor hidrocarburi aromatice polifluorurate) procesul cuprinde trei stadii principale :

— fluorurarea hidrocarburilor aromatice ;

— dehidrofluorurarea alcalină a polifluorciclohexanului format, cu formarea polifluorciclo-hexan — 1, 3 și — 1, 4 — dienelor ;

— descompunerea termică a dienelor ciclice astfel obținute, în prezența fierului sau nichelului (defluorurare), cu formarea polifluorbenzenilor.

Pentru a reduce consumul de fluor, prea ridicat în această metodă, s-a propus folosirea ca materie primă a hexaclorbenzenului, care este supus acțiunii acidului fluorhidric sau fluorului elementar ; în cazul folosirii fluorului este necesară diluarea acestuia cu azot. Reacția se poate conduce în mediu de 1, 2, 2-triclortrifluor-etanului ca solvent. Dehalogenarea decurge în bune condiții la temperatură relativ scăzută (200—300°C), deoarece clorul scindează mai ușor decît fluorul.

O atenție deosebită s-a acordat metodelor de preparare a derivaților polifluorurați, prin înlocuirea clorului cu fluorul. S-a obținut astfel hexa-

fluorbenzen prin încălzirea hexaclorbenzenului cu fluorură de potasiu, la 400—500°C, în absența solventului, atingîndu-se un randament de 48%, cu formarea diverșilor clorfluorbenzeni ca produse secundare. În acest procedeu, de interes industrial, se pot atinge randamente mult îmbunătățite, prin prelucrarea produselor secundare în vederea declorurării.

Clorul mai poate fi înlocuit cu fluorul provenit din tetrafluorura de sulf (SF_4). S-a obținut astfel clor-ciclohexene din hexaclorbenezn și tetrafluorură de sulf [7]. Tetrafluorura de sulf mai poate fi utilizată ca agent de fluorurare prin înlocuirea cu fluor a oxigenului dublu legat de fosfor sau arsen. Din acizii fenil-arsonic și fenil-fosforic se formează, în acest mod, compuși fluorurați $C_6H_5AsF_4$ și, respectiv, $C_6H_5PF_4$. Tetrafluorura de sulf, folosită ca agent de fluorurare oxidativă, conduce la $(C_6H_5)_3PF_2$ și $(C_6H_5)_3AsF_2$ din trifenilfosfină și, respectiv, trifenilarsină [8].

Prin înlocuirea clorului din compuși cloruraţi Grignard cu halogen elementar s-au obținut derivații corespunzători fluorurați, bromurați și iodurați : *p*-fluor-toluen, *p*-bromanisol, iodbenzen [9].

O altă posibilitate de obținere a fluorbenzenului se bazează pe reacția fenolului cu fluorclorcarbonil, urmată de descompunerea termică a fenil-fluor-formiatului obținut.

Efectuarea primei etape în mediu de toluen, ca solvent, în prezența unor cantități catalitice de amină terțiară (de exemplu tributilamină), la temperatură de 50°C și durată de 5 ore, conduce la obținerea fenilfluorformiatului cu randament aproape cantitativ. Faza a doua, de descompunere termică, se conduce în curent de azot, pe catalizator de platină, la temperatură de 700—750°C. Se obține astfel fluor-benzen cu randament de 90%. Fluor carbonilul necesar acestei reacții se obține prin reacția fosgenului cu trifluorura de arsen, trifluorura de stibiu sau tetrafluorura de siliciu. Această metodă se poate aplica și la alți fenoli. Se pot obține, de exemplu, *m*- și *p*-difluorbenzeni din rezorcină și, respectiv, din hidrochinonă.

Diazocompușii aromatici reacționează cu acidul fluorhidric și trifluorura de bor, conducînd la fluoruri aromatice, cu degajare de azot [3] :

$$RN{=}NCl + HF \rightarrow RF + HCl + N_2$$

S-a găsit, de asemenea, că fluoroboraţii de diazoniu, în soluții de acetonă sau apă-acetonă, se descompun la adăugarea unor mici cantități de cupru sau clorură cuprică, cu formarea fluorurilor de aril. Cîteva rezultate experimentale obținute la fluorurarea unor amine aromatice prin acest procedeu sînt prezentate în tabelul 1.2. [10].

O metodă de perfluoralchilare a compușilor aromatici se bazează pe substituția atomilor de hidrogen din nucleu. S-au obținut randamente cuprinse între 60 și 65% la perfluoralchilarea benzenului, toluenului, naftalinei, halobenzenilor, benzonitrilului, anhidridei ftalice [11].

S-a realizat, de asemenea, fluorurarea electrochimică a N, N-dialchil anilinelor : dimetil-anilină, N-metil-N-etil-anilină, N-metil-N-*n*-propil-anilină, N-metil-N-*n*-butil-anilină, dietilanilină și N, N-dimetil-toluidină [12—14]. Produsul de reacție este un amestec de derivați perfluoruraţi ai aminei inițiale și produși de fluorurare destructivă, destrucția avînd loc atît la

Tabelul 1.2

Fluorurarea unor amine aromatice prin intermediul fluorboraților de diazoniu

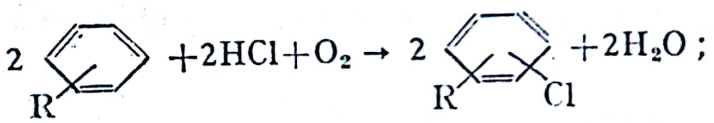
Amina	Randamentul, %		Amina	Randamentul, %	
	Fluoroborat de diazoniu	Fluorură de aril		Fluoroborat de diazoniu	Fluorură de aril
p-Fenilendiamină	95—98	38	Acid *p*-amino-fenilacetic	neizolat	87
m-Fenilendiamină	96	28	α-Naftilamină	92	46
o-Nitroanilină	95	52	β-Naftilamină	95	54
m-Nitroanilină	97	47	1-Aminoantrachinonă	88	72
p-Nitroanilină	98	61	2-Aminoantrachinonă	95	86
Acid *o*-aminobenzoic	51	48	2-Aminofluoren	77	60
Acid *p*-aminobenzoic	50	43	*p*-Aminofenol	neizolat	71
p-Aminoacetofenonă	88—90	24	*o*-Aminofenol	neizolat	40
Benzidină	90	72	*p*-Aminoacetanilida	65	55

legătura -C-N a grupei funcționale cît și la legăturile C-C din nucleu și din catena alifatică, vecine cu legătura C-N.

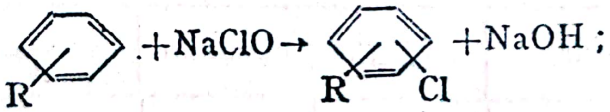
1.2.2. CLORURAREA

Clorurarea compușilor aromatici, în nucleu sau în catena laterală, se poate realiza cu o diversitate de agenți de clorurare. Cel mai important dintre aceștia este clorul gazos. Se mai folosesc, de asemenea :

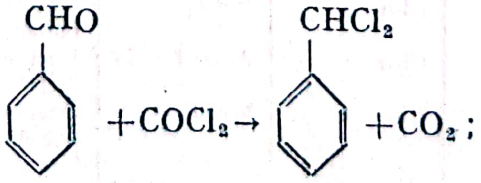
— acidul clorhidric împreună cu oxidanți (O_2, H_2O_2),



— hipocloriții de sodiu, de calciu sau organici :



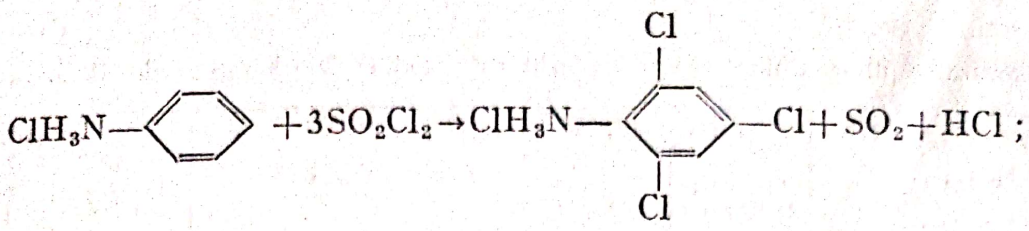
— fosgenul,



— clorura de tionil,

$$R—COOH + SOCl_2 \rightarrow RCOCl + SO_2 + HCl\ ;$$

— clorura de sulfuril,

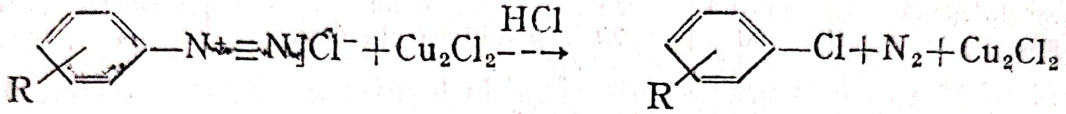


— clorurile de fosfor :

$$3\ RCOOH + PCl_3 \rightarrow 3RCOCl + H_3PO_3$$

$$3RCOONa + PCl_5 \rightarrow 3RCOCl + NaPO_3 + 2NaCl$$

Se mai pot obține derivați clorurați prin reacția Sandmayer :



Alți agenți de clorurare specifici includ halogenuri metalice ($SbCl_5$, $CuCl_2$, $HgCl_2$, $SnCl_4$, $FeCl_3$, $AlCl_3$), cloramină T.

Alegerea catalizatorilor pentru procesul de clorurare este corelată cu natura compusului aromatic supus clorurării, agentului de clorurare, a produsului dorit și cu condițiile de lucru. Se pot folosi acizii Lewis, iod, săruri de paladiu, cărbune sub diverse forme (grafit, cocs, cărbune activ). Bromul și iodul sînt catalizatori eficienți de halogenare, în special datorită proprietății lor de a forma halogenuri mixte de tipul BrCl, BrF_3 și ICl, cu energii de activare scăzute (tabelul 1.3.).

De asemenea, în reacțiile de clorurare pot fi folositi sulful și monoclorura de sulf (S_2Cl_2), ca de exemplu în reacția de obținere a acidului 2, 4-diclorfenoxiacetic.

Tabelul 1.3

Agenți și catalizatori de halogenare

Compusul supus halogenării	Agentul de halogenare	Catalizatorul	Produsul halogenat	Bibliografie
Benzen, metilbenzeni	Clor	HCL	Clorbenzeni, clor-metilbenzeni	15,16
Benzen	Clor	$SnCl_4$	Mono- și di-clor benzeni	17
Alchilbenzeni	Clor	Acizi Lewis	Derivați mono- și diclorurați	18
Benzen, monoclorbenzen, naftalină, fenantren, xilen, antracen, toluen, bifenil	Clor	$MnCl_2$	Derivați mono- și policlorurați	19
Benzen	ClF_3	—	Clorfluorbenzen	20,21
Benzen	$SbCl_5$	—	Clorbenzen	22
Benzen, toulen, xileni, hemimeliten, pseudocumen, mesitilen, duren, pentrametilbenzen	Brom	—	Bromderivați	23

Tabelul 1.3 (continuare)

Compusul supus halogenării	Agentul de halogenare	Catalizatorul	Produsul halogenat	Bibliografie
Clorbenzen	$SbCl_5$	—	*o*-, *m*- și *p*-Clor-benzen	22
Toluen	Clor	—	Produse clorurate în catena laterală	24
Toluen	Clor	Acizi Lewis	*o*- și *p*-Clor-tolueni	25
Toluen	$SbCl_5$	—	idem	22
Duren	Dicloriodbenzen	Acid trifluor acetic	Produși cloruraţi în nucleu	26
α-Metil-stiren	Clor	—	Clorură de fenil-alil	27
t-Butil-benzen	Acid hipobromos	Catalizator acid	*o*-, *m*- și *p*-brom-*t*-butilbenzen	28
Dibenzil, acenaften	N-Brom-succinimidă	—	α,α'-Dibromdibenzil 1,2-Dibromacenaften	29
Polimetilbenzeni	ICl	$ZnCl_2$	Derivaţi iodurați în nucleu	30
Naftalină	Brom în prezență de KBr	—	α-Brom-naftalină	31
Antracen	$CuCl_2$	—	9-Clor-și 9,10-di-Cloran-tracen	32
Hidrocarburi polinucleare	$CuCl_2$	—	Derivaţi mono- și policloruraţi	32
Hidrocarburi aromatice halogenate, C_6—C_{14}	Halogenuri metalice	Carbon(grafit, cocs, cărbune activ)	Derivaţi mono- și polihalogenaţi	33
Difenil	Clor	$FeCl_3$	Triclordifenil	34
Antrachinonă	Clor	Iod,iodură de paladiu	Mono-, di-, tri- și tetraclorantrachinonă	35
Fenol	Clor	$AlCl_3$; $SbCl_3$; $FeCl_3$	Pentaclorfenol	36
Fenol	$CuCl_2$	Cloruri metalice	*o*-, *p*-Clorfenol; 2,4-Diclorfenol	37
Fenoli	BrCl	Fier sau halogenuri de fier	Bromfenoli superiori	38
Bisfenol A	Clor	$AlCl_3$	Tetraclorbisfenol A	39
Anilină,*p*-cloranilină,*p*-bromanilină, *p*-iodanilină, *p*-metilanilină, *p*-nitroanilină	Cloramină T	—	Derivaţi *o*-cloruraţi	40
Anilină	$CuCl_2$ în prezență de oxigen și HCl		*o*- și *p*-Cloranilină	37
N, N-Dimetilanilină	$CuCl_2$ în prezența oxigenului și HCl	—	*o*- și *p*-Clordimetil-anilină	37
o-Toluidină	Idem	—	4-Clor-*o*-toluidină	
α-Naftilamină	Idem	—	4-Clor și 2,4-diclor-naftilamină	
p-Cloranilină	ICl	—	2-Iod-4-cloranilină, 2,6-diiod-4-clor-anilină	41

Clorurarea alchilbenzenilor cu clor gazos în absența catalizatorilor, la temperatură ridicată sau în prezența luminii, conduce la derivați cloruraţi în catena laterală, în timp ce prezența catalizatorilor determină clorurarea în nucleu. Procesele de clorurare cu clor gazos pot fi conduse continuu sau discontinuu, în fază lichidă sau în fază de vapori.

Clorurarea oxidativă constă în două reacții consecutive și anume, oxidarea acidului clorhidric la clor, urmată de clorurarea propriu-zisă. Clorura cuprică acționează ca agent de clorurare conform ecuației:

$$Ar—H+2CuCl_2 \rightarrow Ar—Cl+2CuCl+2HCl$$

Studiul clorurării unor hidrocarburi aromatice cu clorură cuprică a relevat următoarea ordine de reactivitate: perilen, piren, tetracen > >antracen, fenantren > naftalină, benzen.

Clorura cuprică este un agent de clorurare mai puțin energic față de alte cloruri, prezentînd însă avantajul posibilității de control al reacției și ușurință de manipulare. Astfel, în cazul antracenului, eficiența sa de clorurare ocupă o poziție intermediară [32]:

$$\left.\begin{matrix} Cl_2 \\ PCl_5 \\ SbCl_5 \\ FeCl_3 \end{matrix}\right\rangle \left.\begin{matrix} HgCl_2 \\ CuCl_2 \\ SnCl_4 \end{matrix}\right\rangle AlCl_3$$

În cazul clorurării fenolului cu $CuCl_2$ s-a remarcat influența favorabilă a unor adaosuri de diverse cloruri metalice, diferențiată după natura cationului. Astfel, influența clorurii de cadmiu, de exemplu, este mai însemnată comparativ cu cea a clorurilor de aluminiu, crom (III) și vanadiu. Deosebit de activ este amestecul $CuCl_2+AlCl_3$ datorită, probabil, formării complexului $CuCl_2 \cdot AlCl_3$, un agent de clorurare mult mai eficient. De asemenea, adaosul de HCl are un efect pozitiv asupra reacției. În acest caz se presupune că agentul de clorurare, $CuCl_2$, acționează în forma H_2CuCl_4, agentul de clorurare fiind anionul $CuCl_4^{2-}$; conducerea clorurării în atmosferă de oxigen permite regenerarea continuă a clorurii cuprice [37].

Folosirea hipocloritului de *t*-butil în scopul clorurării unor hidrocarburi aromatice a fost amplu investigată de către Walling și Jacknow [42, 43]. Hipocloritul de *t*-butil a fost preparat cu ușurință prin reacția:

$$t\text{-}C_4H_9OH+Cl_2+NaOH \rightarrow t\text{-}C_4H_9OCl+NaCl+H_2O$$

S-a găsit că în solvenți hidroxilici acest agent atacă ușor olefinele, printr-un proces electrofil, conducînd la clorhidrine alchilate sau acilate, în timp ce fenolii și alți compuși aromatici reactivi suferă o substituție electrofilă, trecînd în cloruri de aril.

Mecanismul de clorurare cu hipoclorit de *t*-butil este radicalic; inițierea se realizează prin acțiunea luminii sau azo-bis-izobutironitrilului (AIBN).

Reactivitățile relative ale unor hidrocarburi aromatice față de hipocloritul de *t*-butil sînt prezentate în tabelul 1.4. (42).

Scanned with OKEN Scanner

Clorurarea alchilbenzenilor cu clor gazos în absența catalizatorilor, la temperatură ridicată sau în prezența luminii, conduce la derivați cloruraţi în catena laterală, în timp ce prezența catalizatorilor determină clorurarea în nucleu. Procesele de clorurare cu clor gazos pot fi conduse continuu sau discontinuu, în fază lichidă sau în fază de vapori.

Clorurarea oxidativă constă în două reacții consecutive și anume, oxidarea acidului clorhidric la clor, urmată de clorurarea propriu-zisă. Clorura cuprică acționează ca agent de clorurare conform ecuației:

$$Ar—H+2CuCl_2 \rightarrow Ar—Cl+2CuCl+2HCl$$

Studiul clorurării unor hidrocarburi aromatice cu clorură cuprică a relevat următoarea ordine de reactivitate: perilen, piren, tetracen > >antracen, fenantren >naftalină, benzen.

Clorura cuprică este un agent de clorurare mai puțin energic față de alte cloruri, prezentînd însă avantajul posibilității de control al reacției și ușurință de manipulare. Astfel, în cazul antracenului, eficiența sa de clorurare ocupă o poziție intermediară [32]:

$$\left.\begin{matrix} Cl_2 \\ PCl_5 \\ SbCl_5 \\ FeCl_3 \end{matrix}\right\rangle \left.\begin{matrix} HgCl_2 \\ CuCl_2 \\ SnCl_4 \end{matrix}\right\rangle AlCl_3$$

În cazul clorurării fenolului cu $CuCl_2$ s-a remarcat influența favorabilă a unor adaosuri de diverse cloruri metalice, diferențiată după natura cationului. Astfel, influența clorurii de cadmiu, de exemplu, este mai însemnată comparativ cu cea a clorurilor de aluminiu, crom (III) și vanadiu. Deosebit de activ este amestecul $CuCl_2+AlCl_3$ datorită, probabil, formării complexului $CuCl_2 \cdot AlCl_3$, un agent de clorurare mult mai eficient. De asemenea, adaosul de HCl are un efect pozitiv asupra reacției. În acest caz se presupune că agentul de clorurare, $CuCl_2$, acționează în forma H_2CuCl_4, agentul de clorurare fiind anionul $CuCl_4^{2-}$; conducerea clorurării în atmosferă de oxigen permite regenerarea continuă a clorurii cuprice [37].

Folosirea hipocloritului de *t*-butil în scopul clorurării unor hidrocarburi aromatice a fost amplu investigată de către Walling și Jacknow [42, 43]. Hipocloritul de *t*-butil a fost preparat cu ușurință prin reacția:

$$t\text{-}C_4H_9OH+Cl_2+NaOH \rightarrow t\text{-}C_4H_9OCl+NaCl+H_2O$$

S-a găsit că în solvenți hidroxilici acest agent atacă ușor olefinele, printr-un proces electrofil, conducînd la clorhidrine alchilate sau acilate, în timp ce fenolii și alți compuși aromatici reactivi suferă o substituție electrofilă, trecînd în cloruri de aril.

Mecanismul de clorurare cu hipoclorit de *t*-butil este radicalic; inițierea se realizează prin acțiunea luminii sau azo-bis-izobutironitrilului (AIBN).

Reactivitățile relative ale unor hidrocarburi aromatice față de hipocloritul de *t*-butil sînt prezentate în tabelul 1.4. (42).

1.2.3. BROMURAREA

Tabelul 1.4

Reactivitățile relative ale unor hidrocarburi față de hipocloritul de *t*-butil la 40°C

Compusul	Reactivitatea relativă, per	
	mol	legătură C—H
Mezitilen	4,01±0,16	1,34
Trifenilmetan	3,20±0,13	9,60
Difenilmetan	3,12±0,05	4,70
p-Xilen	3,05±0,09	1,53
n-Propilbenzen	3,00±0,04	2,93 (pentru legătura C—H)
Cumen	2,80±0,15	6,84-idem
m-Xilen	2,34±0,04	1,17-idem
Etilbenzen	2,30±0,012	3,18-idem
Toluen	1,00	1,00
t-Butilbenzen	0,315±0,008	0,105

Prepararea derivaților bromurați se poate realiza folosind bromul elementar, bromurile, bromații și hipobromiții, clorura de brom. S-a arătat, de asemenea, că N-brom-succinimida poate fi folosită cu succes la introducerea bromului în structura unui compus organic.

Se recomandă folosirea unui solvent adecvat atît pentru compusul organic supus bromurării cît și pentru agentul de bromurare: apă, alcalii diluate, acid acetic, acid sulfuric concentrat, metanol, cloroform, sulfură de carbon, tetraclorură de carbon, 1, 2-dicloretan, dioxan [3, 23, 28, 31, 38, 44, 45].

Lucrări recente descriu metode de obținere a bromfenolilor superiori prin halogenare catalitică cu clorură de brom, în prezența fierului sau halogenurilor sale, în mediu de 1, 2-dicloretan [38]. Încercările anterioare de bromurare a fenolilor cu BrCl în lipsa catalizatorilor au condus la obținerea derivaților bromurați inferiori.

S-a încercat obținerea derivaților pentabromurați ai fenolului prin halogenarea catalitică a tri- și tetra-bromfenolilor cu brom, în prezența aluminiului, fierului sau halogenurilor lor. Acest procedeu este neeconomic datorită pierderii de brom sub formă de acid bromhidric, neajuns care poate fi înlăturat prin efectuarea bromurării în prezență de H_2SO_4 concentrat, cu oxidarea ulterioară a HBr format cu SO_3 și retrimiterea bromului în proces.

N-bromsuccinimida este un agent convenabil pentru introducerea bromului la un atom de carbon adiacent nucleului aromatic. Mecanismul general acceptat pentru această reacție este cel radicalic:

$$\text{N-Bromsuccinimida} \xrightarrow{\text{inițiere}} \text{succinimidă radical}$$

$$\text{RH} + \text{succinimidă radical} \longrightarrow \text{R} + \text{succinimidă}$$

$$\text{R} + \text{N-bromsuccinimidă} \longrightarrow \text{R—Br} + \text{succinimidă radical}$$

Inițierea se poate face cu ajutoroul peroxizilor, azoizobutironitrilului sau fotochimic [29, 46, 47, 48].

În același mod se pot iniția reacțiile radicalice de bromurare a hidrocarburilor aromatice cu N-bromamide (N-bromhidantoină, N-bromacetamidă) [49] sau cu bromtriclormetan [50].

1.2.4. IODURAREA

Datorită faptului că legătura C-I stabilită prin iodurarea compușilor aromatici este relativ slabă, precum și posibilității reversibilității reacției,

Scanned with OKEN Scanner

substituirea directă cu iod în nucleul aromatic este posibilă numai în prezența unui oxidant care să oxideze acidul iodhidric format. În acest scop se poate folosi acidul azotic, în prezența căruia reacția de iodurare este practic completă. Catalizatorii se folosesc mai puțin la iodurare, fosforul fiind principalul catalizator întrebuințat.

Se pot folosi ca agenți de iodurare: iod în mediu de solvent [51], iodură de sodiu în mediu de solvent (dimetilformamidă, etilenglicol) [52], iod în soluție iodură-iodat în prezență de acid percloric [53]. Un agent mai blînd de iodurare, clorura de iod—ICl—, a fost folosit cu succes pentru iodurarea unor hidrocarburi (benzen, toluen, xileni, pseudocumen, duren, izoduren, mesitilen, pentametilbenzen, trietilbenzen) și amine aromatice (cloraniline, acetanilidă). Iodurările au fost efectuate în prezență de catalizatori ($ZnCl_2$) sau în absența acestora, în mediu de diverși solvenți: acid acetic glacial, clorbenzen, tetraclorură de carbon, acid clorhidric, acid trifluoracetic [30, 41, 54].

1.3. FACTORII CARE INFLUENȚEAZĂ HALOGENAREA

1.3.1. FACTORI TERMODINAMICI

Echilibrul reacțiilor de halogenare substitutivă este condiționat de temperatură. Astfel, la orice temperatură echilibrul reacțiilor de fluorurare, clorurare și bromurare este deplasat în sensul formării halogenderivaților, în timp ce în cazul iodurării este deplasat în sens invers.

În cazul reacțiilor de adiție s-a stabilit că echilibrul este deplasat spre dreapta la temperaturi de pînă la 1 000°C pentru clor, 700°C pentru brom și 50°C pentru iod [3].

1.3.2. FACTORI CINETICI

În afara naturii și cantității agenților și catalizatorilor de halogenare care prezintă o importanță primară în procesele de halogenare, temperatura, natura mediului de reacție, raportul molar al reactanților și factorii de transfer de masă influențează în mare măsură gradul de halogenare sau poziția halogenilor în structura produsului aromatic.

1.3.2.1. Influența temperaturii

Dependența vitezei de reacție de temperatură corespunde legii lui Arrhenius, dar pe intervale specifice, limitate de intervenția factorilor de transfer de masă.

Scanned with OKEN Scanner

substituirea directă cu iod în nucleul aromatic este posibilă numai în prezența unui oxidant care să oxideze acidul iodhidric format. În acest scop se poate folosi acidul azotic, în prezența căruia reacția de iodurare este practic completă. Catalizatorii se folosesc mai puțin la iodurare, fosforul fiind principalul catalizator întrebuințat.

Se pot folosi ca agenți de iodurare: iod în mediu de solvent [51], iodură de sodiu în mediu de solvent (dimetilformamidă, etilenglicol) [52], iod în soluție iodură-iodat în prezență de acid percloric [53]. Un agent mai blînd de iodurare, clorura de iod—ICl—, a fost folosit cu succes pentru iodurarea unor hidrocarburi (benzen, toluen, xileni, pseudocumen, duren, izoduren, mesitilen, pentametilbenzen, trietilbenzen) și amine aromatice (cloraniline, acetanilidă). Iodurările au fost efectuate în prezență de catalizatori ($ZnCl_2$) sau în absența acestora, în mediu de diverși solvenți: acid acetic glacial, clorbenzen, tetraclorură de carbon, acid clorhidric, acid trifluoracetic [30, 41, 54].

1.3. FACTORII CARE INFLUENȚEAZĂ HALOGENAREA

1.3.1. FACTORI TERMODINAMICI

Echilibrul reacțiilor de halogenare substitutivă este condiționat de temperatură. Astfel, la orice temperatură echilibrul reacțiilor de fluorurare, clorurare și bromurare este deplasat în sensul formării halogenderivaților, în timp ce în cazul iodurării este deplasat în sens invers.

În cazul reacțiilor de adiție s-a stabilit că echilibrul este deplasat spre dreapta la temperaturi de pînă la 1 000°C pentru clor, 700°C pentru brom și 50°C pentru iod [3].

1.3.2. FACTORI CINETICI

În afara naturii și cantității agenților și catalizatorilor de halogenare care prezintă o importanță primară în procesele de halogenare, temperatura, natura mediului de reacție, raportul molar al reactanților și factorii de transfer de masă influențează în mare măsură gradul de halogenare sau poziția halogenilor în structura produsului aromatic.

1.3.2.1. Influența temperaturii

Dependența vitezei de reacție de temperatură corespunde legii lui Arrhenius, dar pe intervale specifice, limitate de intervenția factorilor de transfer de masă.

Scanned with OKEN Scanner

Astfel, în prezența $FeCl_3$ (în proporție de 1% în masa de reacție), clorurarea nitrobenzenului începe la temperatura de 5°C ; cu toate acestea, pînă la 20°C viteza de reacție este neînsemnată (fig. 1.1.) [55].

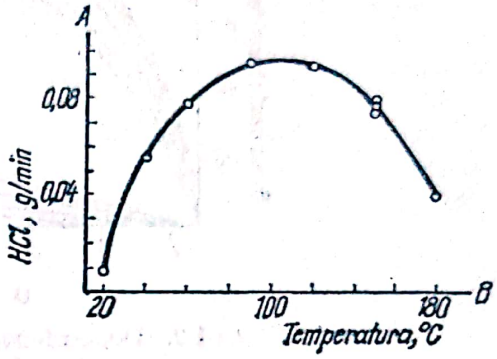


Fig. 1.1. Variația vitezei de clorurare a nitrobenzenului cu temperatura.

Cu ridicarea temperaturii viteza de reacție crește atingînd un maxim la 90°C, după care scade ca rezultat al scăderii solubilității clorului în masa de reacție. După 120°C apare scindarea grupei nitrice, cu formarea hexaclorbenzenului.

Creșterea vitezei de reacție cu temperatura nu este totdeauna favorabilă randamentului în produs util, datorită formării de produși secundari prin halogenare sau reacțiilor de descompunere.

Pentru procesul de oxiclorurare a toluenului, creșterea temperaturii de la 0 la 40°C determină accelerarea procesului de oxiclorurare în detrimentul selectivității, care crește cu scăderea temperaturii (tabelul 1.5.) [56].

Și în cazul oxiclorurării etil- și izopropil benzenului creșterea temperaturii (de la 0 la 40°C) are ca rezultat creșterea vitezei de reacție, ceea ce se traduce în scăderea timpului de atingere a randamentului maxim în produs dorit, de la 9 la 3 ore. Randamentul este însă micșorat din cauza reacției de clorurare mai avansată la dicloretilbenzen (fig. 1.2.) [57].

Tabelul 1.5

Influența temperaturii asupra randamentului mono- și diclortoluenilor (C_7H_8 : HCl : H_2O_2 = 1 : 6 : 1; durata reacției = 9 ore)

Temperatura, °C	Randament, mol%	
	Monoclortolueni	Diclortolueni
0	95,0	0,5
10	91,5	8,0
20	87,5	12,0
30	84,0	15,0
40	80,0	18,0

Se remarcă faptul că, în timp ce la 0°C nu se formează deloc diclor-etilbenzen, cu creșterea temperaturii de la 10 la 40°C randamentul în diclor-etilbenzen crește de la 4 la 18%. Corelarea adecvată a duratei și temperaturii de reacție conduce la randamente optime în produs monoclorurat.

În cazul clorurării fotochimice există, de asemenea, o corelație directă între temperatură și variabilele de proces. Astfel, la fotoclorurarea benzenului valoarea temperaturii influențează solubilitatea clorului în benzen, viteza de reacție și conținutul de izomer γ al hexaclorciclohexanului. Temperaturile mai scăzute (sub 50°C) favorizează obținerea unui produs mai pur și mai

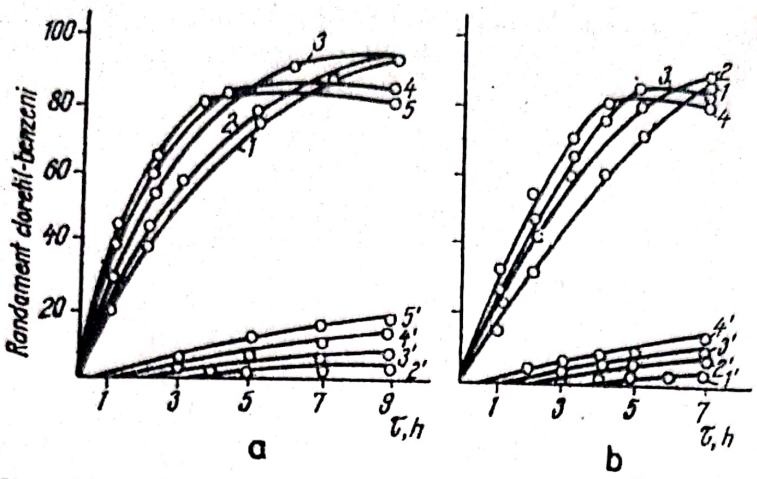


Fig. 1.2. Dependența randamentului oxiclorurării de durata și temperatura de reacție :
a — cloretil (*1—5*) și dicloretil-benzen (*2'—5'*) *b* clorizopropil (*1—4*) și diclorizopropil-benzen (*1'—4'*) ; raport molar C_6H_5Alc : HCl : H_2O_2 = 1 :1 : 6:1 ; temperatura : 1—0°C ; 2,2'—10 °C ; 3,3'—20 °C ; 4,4'—30 °C ; 5,5'—40°C.

bogat în izomer γ, dar sub 20°C viteza de reacție scade într-o măsură importantă. Pe de altă parte, la temperaturi prea ridicate se formează produși secundari de substituție.

Temperaturile maxime recomandate se încadrează în intervalul 30—50°C, alegerea valorii optime fiind determinată în mare măsură de condițiile fizice ale desfășurării reacției (iluminare, aparatură, clor barbotat sau dizolvat).

1.3.2.2. Influența naturii mediului de reacție

În procesul de halogenare a compușilor aromatici natura mediului de reacție influențează atît viteza de reacție cît și conversia și distribuția izomerilor.

Rolul dizolvanților organici în procesele de halogenare nu constă numai în omogenizarea masei de reacție ci și în polarizarea moleculei reactantului organic și agentului de halogenare. Solvenții folosiți includ : nitrobenzen, nitrometan, tetraclorură de carbon, cloroform, dicloretan, triclorbenzen, tricloretilenă, alcooli alifatici inferiori, acid acetic, anhidridă acetică, acid formic, acid sulfuric, acid trifluoracetic.

Studiul comparativ al influenței diverșilor solvenți asupra vitezei reacției de clorurare a toluenului la 25°C a evidențiat următoarea ordine de variație a vitezei de reacție cu natura solventului : $ClCH_2—CH_2Cl \ll (CH_3CO)_2O \sim CH_3COOH \sim CH_3CN < CH_3NO_2$, energiile de activare scăzînd în ordinea :

$$CH_3COOH > (CH_3CO)_2O > CH_3CN > CH_3NO_2$$

Pentru un solvent dat, clorurarea comparativă a unor hidrocaburi aromatice a relevat scăderea energiei de activare cu creșterea numărului de substituenți în nucleul aromatic [15] :

benzen > toluen > *m*-xilen

La fluorurarea benzenului cu fluor elementar în fază gazoasă, la raport molar F_2/C_6H_6 constant, mărirea diluției amestecului cu azot duce la creșterea conținutului de monofluorbenzen pînă la 18,4% și de difluorbenzen pînă la 4,5% (raport molar $F_2 : C_6H_6 : N_2 = 1 : 1 : 20$).

Conținutul maxim în trifluorbenzeni (1,4%) se atinge la un raport molar 1 : 1 : 15 [58].

La clorurarea fenolului cu clor gazos, raportul izomerilor clorurați depinde de polaritatea mediului [59]. Influența adaosului de anhidridă acetică la clorurarea fenolului cu clor gazos, în prezență de acid acetic, este redată în tabelul 1.6. [60].

Tabelul 1.6

Influența adaosului de anhidridă acetică asupra distribuției izomerilor la clorurarea fenolului în prezența acidului acetic

Concentrația clorului, mol/l	Raport molar Cl_2/C_6H_5OH	Produsele de reacție	Randamentul %	Raportul izomerilor *o*-/*p*-
0,305	1	*o*-clorfenol	32,8	0,8
		p-clorfenol	41,0	
0,498	2	2,4-diclorfenol	urme	0,2
		2,6-diclorfenol	16,1	
		2,4-diclorfenol	81,3	
	3	2,4,6-triclorfenol (fără adaos de anhidridă)	86,8	
0,423	1	*o*-clorfenol	92,0	
		2,4-diclorfenol	33,0	0,42
0,423	2	2,6-diclorfenol	14,0	
0,423	3	2,4,6-triclorfenol (cu adaos de anhidridă)	92,2	

Rezultate experimentale obținute cu un număr mai mare de solvenți scot în evidență rolul important al naturii solventului asupra distribuției produselor de reacție (tabelul 1.7.) [37].

Tabelul 1.7.

Influența solventului asupra reacției de clorurare a fenolului cu $CuCl_2$

Solventul	Condițiile de lucru		Randamentul produselor, mol %				Răsinl, %	Raportul izomerilor *p*-/*o*-clorurați
	timp h	temp., °C	fenol	*o*-clor fenol	*p*-clor fenol	2,4-diclor fenol		
Toulen	14	104	34,7	3,8	13,6	0,5	43	4/1
Acetat de etil	1	85	Reacția nu are loc					
Acetat de pentil	7	32	22,4	12,5	39,5	2,5	20	3/1
n-Decan	7	115	24,7	8,0	26,1	0,1	28	3/1
Fenol	11	100	—	7,5	81,2	—	17	11/1
Acid acetic	11	117	28,4	5,7	46,9	4,2	22	8/1
Apă	7	108	40,3	5,4	55,3	1,1	6	10/1

Scanned with OKEN Scanner

1.3.2.3. Influenţa raportului molar al reactanţilor

Raportul molar agent de halogenare/substrat aromatic determină, în principal, proporţia între derivaţii mono- şi polihalogenaţi. Astfel, pentru obţinerea cu preponderenţă a monoclorbenzenului (52% monoclorbenzen, 6% policlorbenzeni, 40% benzen nereacţionat), în practica clorurării benzenului se lucrează cu 0,6 moli clor pe mol benzen. Variaţia compoziţiei amestecului de reacţie la clorurarea substitutivă a benzenului în funcţie de raportul ,molar clor/benzen este prezentată în figura 1.3 ([61].

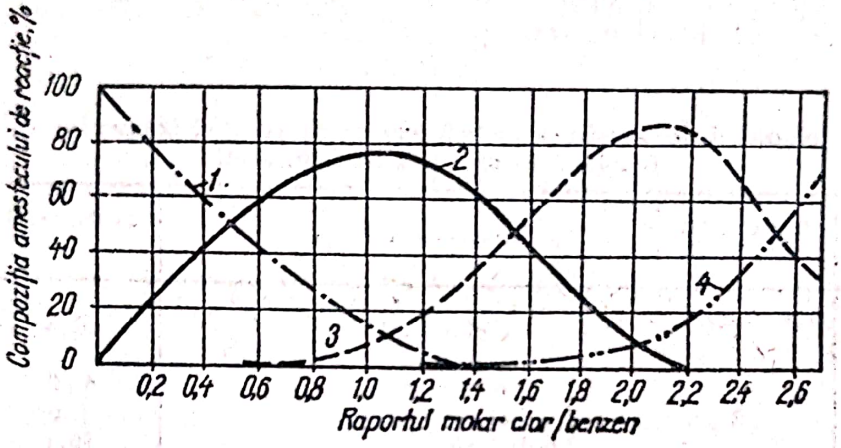


Fig. 1.3. Variaţia compoziţiei amestecului de reacţie cu raportul molar al reactanţilor la clorurarea benzenului:
1 — benzen ; 2 — monoclorbenzen ; 3 — diclorbenzen ; 4 — triclorbenzen.

Se observă că, pe măsura creşterii raportului molar clor/benzen, se formează cu preponderenţă di- şi tri- clorbenzeni. Natura catalizatorului, în acest caz, nu influenţează raportul monoclorbenzen/policlorbenzeni. Pentru acelaşi raport molar proporţia de formare a derivaţilor polihalogenaţi depinde, în mare măsură, de tipul aparatului folosit. Astfel, în aparatele de clorurare discontinui se ating randamente mai ridicate în monoclorbenzen decît în aparatele cu funcţionare continuă. Acest lucru este explicat de mai mulţi autori prin fenomenul de *„backmixing"* care apare la reactoarele continui cu amestecare perfectă. Pentru a evita acest inconvenient al aparatelor continui cu amestecare, se lucrează de obicei la conversie mică şi se recirculă reactantul netransformat.

Dependenţa randamentului în mono- şi di-clortolueni de raportul molar al reactanţilor, în cazul oxiclorurării toluenului, este prezentată în figura 1.4. [56].

Creşterea raportului molar în favoarea acidului clorhidric de la 1 la 6 (curba *1*) duce la creşterea randamentului în clortolueni de la 30 la 88% ; peste această limită influenţa raportului molar este neînsemnată. În condiţiile oxiclorurării toluenului la 20°C, raportul molar $C_7H_8/HCl/H_2O_2$= =1/6/1/ se dovedeşte favorabil obţinerii mono-clortoluenului cu randament ridicat.

Influența raportului molar asupra selectivității procesului este ilustrată de datele cuprinse în tabelul 1.8.

Tabelul 1.8.

Influența raportului molar al reactanților asupra randamentului mono- și diclortoluenilor (t=20°C; durata reacției=9 ore)

Raport molar C_7H_8 : HCl : H_2O_2	Randament, mol %	
	Monoclortoluen	Diclortoluen
1 : 6 : 1	88,0	12,0
24 : 6 : 1	94,5	4,5
4 : 6 : 1	95,7	2,6
6 : 6 : 1	96,4	1,7
8 : 6 : 1	97,0	1,3
10 : 6 : 1	18,0	0,7

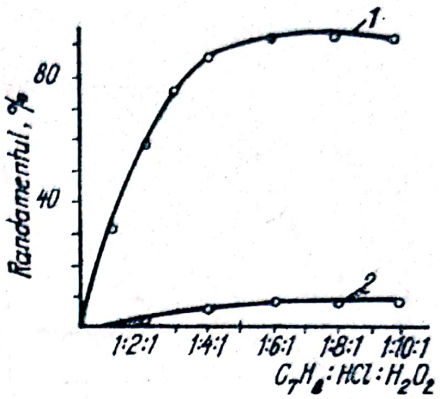


Fig. 1.4. Dependența randamentului clortoluenului *(1)* și diclortoluenului *(2)* de raportul molar $C_7H_8/HCl/H_2O_2$ la oxiclorurarea toluenului (t=20°C; durata 5 ore).

Studiind procesul de clorurare a fenolului cu clor gazos, în coloană cu talere, Simonov și colaboratorii [62] comunică datele cuprinse în tabelul 1.9.

Tabelul 1.9.

Influența raportului molar clor/fenol asupra compoziției produselor de clorurare în aparatul tip coloană cu talere (temperatura=75—85°C)

Raport molar clor/fenol	Compoziția produsului, %				
	2, 4-diclorfenol	2, 6-diclorfenol	*o*-clorfenol	*p*-clorfenol	2, 4, 6-t triclorfenol
1,99/1	88,4	7,2	3,1	1,2	urme
2,02/1	99,6	7,2	1,3	—	0,89
2,03/1	91,3	7,4	0,4	—	0,98
2,08/1	86,4	7,3	0,5	—	5,8
2,19/1	82,3	6,6	—	—	11,1

1.3.2.4. Influența transferului de masă

Reacțiile de halogenare efectuate în mediu lichid cu agent de halogenare gazos, în special clorurările care se încadrează în sistemul eterogen gaz-lichid, sînt puternic influențate de factorii de transfer de masă (agitarea, mărimea interfeței gaz-lichid).

Un exemplu semnificativ este oferit de studiul influenței agitării în reacția de oxiclorurare a etil- și izopropil-benzenului [57]. Rezultatele experimentale obținute au evidențiat faptul că intensitatea agitării masei de reacție influențează considerabil atît randamentul în derivat monoclorurat cît și viteza de reacție (fig. 1.5).

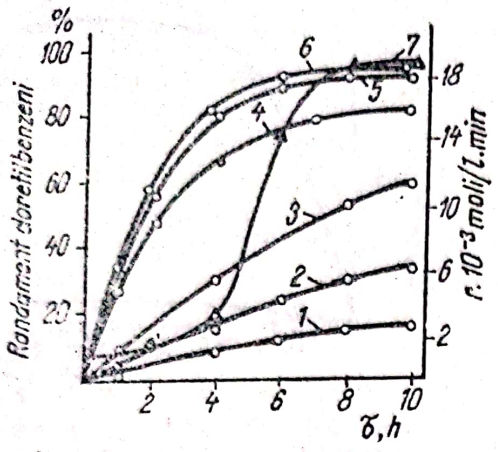
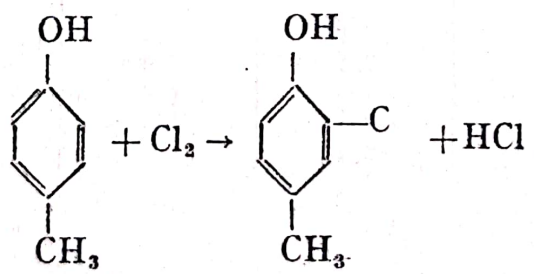


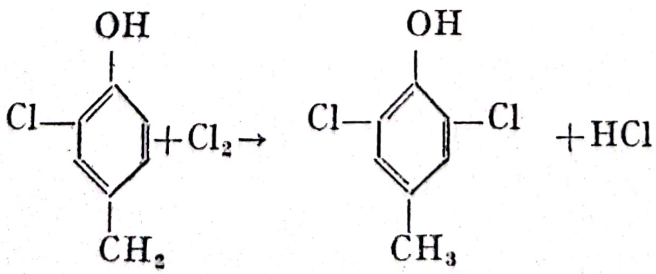
Fig. 1.5. Influența agitării asupra randamentului (curbele *1—6*) și vitezei (curba *7*) reacției de oxiclorurare a etilbenzenului; temperatura: 20°C; viteza de agitare (rot./min.): *1*—0; *2*—100; *3*—200; *4*—300; *5*—400; *6*—600.

Astfel, fără agitare (curba *7*) randamentul maxim în clor-etilbenzen nu depășește 18%, iar intensificarea agitării pînă la 400 rotații pe minut (curba *5*) duce la creșterea randamentului pînă la 91%. Mărirea vitezei de reacție, în intervalul de agitare 200—400 rot/min, a indicat trecerea reacției din domeniul de difuzie (<200 rot/min) în cel cinetic (>400 rot/min.).

După Calderbank și Moo Young [63] cel mai important factor care influențează coeficientul de transfer de masă în dispersiile gaz-lichid este mărimea bulelor de gaz, bulele mari (diametru >2,5 mm) determinînd coeficienți de transfer de masă mai ridicați decît bulele mici (diametru <2,5 mm).

Influența dimensiunii bulelor asupra coeficientului de transfer de masă și, implicit, asupra selectivității procesului este confirmată de studiul procesului de clorurare a *p*-crezolului, conform reacțiilor [64]:





Efectul mărimii bulelor de gaz asupra randamentului în produs monoclorurat este ilustrat în figura 1.6.

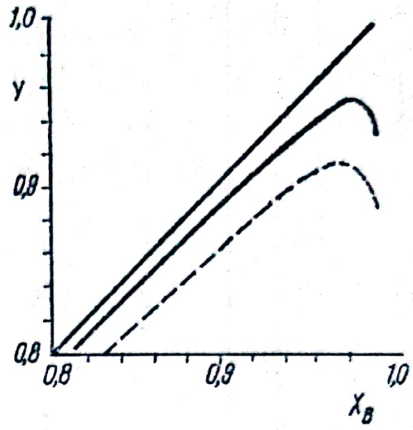


Fig. 1.6. Valorile calculate $y—x_B$ pentru bule mari și bule mici de clor la clorurarea *p*-crezolului ; y=randamentul în produs intermediar (2-clor-4-metil-fenol) ; x_B =conversia componentului B(*p*-crezol) $(1—C_{Bi}/C_{BO})$; diametrul bulei : $d>2,5$ (linie plină) ; $d<0,6$ (linie întreruptă).

Randamentele mai scăzute obținute în cazul bulelor mici sînt explicate prin comportarea acestora ca sfere rifgide în timpul mișcării prin lichid, ceea ce determină o împiedicare a curgerii lor, în timp ce în cazul bulelor mari interfețele de lichid sînt continuu reînnoite.

1.3.2.5. Influența duratei reacției

Durata reacției de halogenare influențează compoziția produselor, în sensul creșterii conținutului în derivați polihalogenați cu creșterea acesteia. La alegerea duratei optime se are în vedere natura produsului urmărit (derivat mono-, di- sau polihalogenat).

În cazul halogenării electrochimice s-a stabilit dependența compoziției produselor de durata electrolizei, compoziție care se schimbă în diferitele stadii ale electrolizei. Astfel, la fluorurarea electrochimică a N, N-dialchilanilinelor s-a observat că randamentul în produse fluorurate este mai mic la începutul procesului, ceva mai mare într-un interval intermediar, micșorîndu-se din nou spre sfîrșitul elelctrolizei, datorită predominării proceselor destructive în stadiile inițiale și finale [12].

1.4. TERMODINAMICA HALOGENĂRII

La halogenarea compușilor aromatici sînt termodinamic posibile o serie de reacții, paralele și consecutive, de mono- și poli-halogenare substitutivă și de adiție, de destrucție și izomerizare. Alegerea intervalului de temperatură optim care să permită minimalizarea sau chiar eliminarea reacțiilor secundare implică studiul termodinamic al procesului.

Un exemplu semnificativ de sistem de reacții complex îl constituie clorurarea nitrobenzenului în faza gazoasă, proces în care sînt posibile următoarele tipuri de reacții :

— înlocuirea grupei nitro cu clor ;

— clorurarea clorbenzenului astfel format cu obținere de *o*-, *m*- și *p*-diclorbenzen ;

— clorurarea diclorbenzenilor la hexaclorbenzen ;

— clorurarea nitrobenzenului la *o*- *m*- și *p*-clor-nitrobenzen ;

Tabelul 1.10.

Constantele de echilibru ale reacțiilor de clorurare a nitrobenzenului

Reacția	$4.575 \lg K_p$	K_p, la temperatura, °K		
		300	400	500
$C_6H_5NO_2 + \frac{1}{2} Cl_2 \rightleftarrows C_6H_5Cl + NO_2$	$\frac{1\,109}{T} + 36{,}627 + 3{,}13M_0$	$6{,}714 \cdot 10^{8}$	$4{,}487 \cdot 10^{8}$	$3{,}828 \cdot 10^{8}$
$C_6H_5Cl + Cl_2 \rightleftarrows o\text{-}Cl_2C_6H_4 + HCl$	$\frac{28\,363}{T} + 1{,}016 \pm 3{,}08M_0$	$2{,}500 \cdot 10^{20}$	$1{,}968 \cdot 10^{15}$	$1{,}795 \cdot 10^{12}$
$C_6H_5Cl + Cl_2 \rightleftarrows m\text{-}Cl_2C_6H_4 + HCl$	$\frac{28\,563}{T} + 0{,}084 + 1{,}59M_0$	$5{,}861 \cdot 10^{20}$	$4{,}198 \cdot 10^{15}$	$3{,}532 \cdot 10^{12}$
$C_6H_5Cl + Cl_2 \rightleftarrows p\text{-}Cl_2C_6H_4 + HCl$	$\frac{30\,063}{T} + 1{,}316 + 1{,}26M_0$	$4{,}188 \cdot 10^{21}$	$1{,}455 \cdot 10^{16}$	$8{,}185 \cdot 10^{12}$
$o\text{-}Cl_2C_6H_4 + 4Cl_2 \rightleftarrows C_6Cl_6 + 4HCl$	$\frac{86\,746}{T} - 58{,}764 + 16{,}06M_0$	$1{,}995 \cdot 10^{50}$	$5{,}495 \cdot 10^{34}$	$3{,}548 \cdot 10^{25}$
$m\text{-}Cl_2C_6H_4 + 4Cl_2 \rightleftarrows C_6Cl_6 + 4HCl$	$\frac{86\,546}{T} - 59{,}864 + 17{,}55M_0$	$8{,}128 \cdot 10^{49}$	$2{,}042 \cdot 10^{34}$	$1{,}445 \cdot 10^{25}$
$p\text{-}Cl_2C_6H_4 + 4Cl_2 \rightleftarrows C_6Cl_6 + 4HCl$	$\frac{85\,046}{T} - 58{,}48 + 17{,}88M_0$	$1{,}259 \cdot 10^{49}$	$7{,}079 \cdot 10^{32}$	$6{,}918 \cdot 10^{24}$
$C_6H_5NO_2 + Cl_2 \rightleftarrows o\text{-}ClC_6H_4NO_2 + HCl$	$\frac{28\,363}{T} - 1{,}05 + 4{,}09M_0$	$2{,}692 \cdot 10^{20}$	$1{,}950 \cdot 10^{15}$	$1{,}858 \cdot 10^{12}$
$C_6H_5NO_2 + Cl_2 \rightleftarrows m\text{-}ClC_6H_4NO_2 + HCl$	$\frac{28\,563}{T} + 0{,}05 + 2{,}60M_0$	$6{,}607 \cdot 10^{20}$	$4{,}365 \cdot 10^{15}$	$3{,}639 \cdot 10^{12}$

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 1.10.(continuare)

Reacția	4,575 lg K_p	K_p, la temperatura, °K		
		300	400	500
$C_6H_5NO_2 + Cl_2 \rightleftarrows p\text{-}ClC_6H_4NO_2 + HCl$	$\frac{30\,063}{T} - 1,35 + 2,26M_0$	$4,074 \cdot 10^{21}$	$1,445 \cdot 10^{16}$	$8,017 \cdot 10^{12}$
$o\text{-}ClC_6H_4NO_2 + \frac{1}{2} Cl_2 \rightleftarrows o\text{-}Cl_2C_6H_4 + NO_2$	$\frac{5\,190}{T} + 28,53 + 1,10M_0$	$2,884 \cdot 10^{2}$	$2,489 \cdot 10^{3}$	$8,770 \cdot 10^{3}$
$m\text{-}ClC_6H_4NO_2 + \frac{1}{2} Cl_2 \rightleftarrows m\text{-}Cl_2C_6H_4 + NO_2$	$\frac{5\,391}{T} + 27,427 + 0,39M_0$	$1,396 \cdot 10^{2}$	$1,297 \cdot 10^{3}$	$4,977 \cdot 10^{3}$
$p\text{-}ClC_6H_4NO_2 + \frac{1}{2} Cl_2 \rightleftarrows p\text{-}Cl_2C_6H_4 + NO_2$	$\frac{6\,891}{T} + 28,83 + 0,73M_0$	$1,995 \cdot 10$	$3,656 \cdot 10^{2}$	$2,104 \cdot 10^{3}$
$Cl_2C_6H_3NO_2 + \frac{1}{2} Cl_2 \rightleftarrows Cl_3C_6H_3 + NO_2$	$\frac{6\,900}{T} + 28,83 + 0,70M_0$	$1,995 \cdot 10$	$3.631 \cdot 10^{2}$	$2,138 \cdot 10^{3}$
$o\text{-}ClC_6H_4NO_2 + Cl_2 \rightleftarrows 1-NO_2-2,3-Cl_2C_6H_3 + HCl$	$\frac{22\,063}{T} - 1,15 + 2,01M_0$	$6,607 \cdot 10^{15}$	$6,761 \cdot 10^{11}$	$2,818 \cdot 10^{9}$
$o\text{-}ClC_6H_4NO_2 + Cl_2 \rightleftarrows 1-NO_2-2,5-Cl_2C_6H_3 + HCl$	$\frac{22\,063}{T} - 1,15 + 2,01M_0$	$6,607 \cdot 10^{15}$	$6,761 \cdot 10^{11}$	$2,818 \cdot 10^{9}$
$m\text{-}ClC_6H_4NO_2 + Cl_2 \rightleftarrows 1-NO_2-2,5-Cl_2C_6H_3 + HCl$	$\frac{22\,063}{T} - 1,15 + 2,01M_0$	$6,607 \cdot 10^{15}$	$6,761 \cdot 10^{11}$	$2,818 \cdot 10^{9}$
$m\text{-}ClC_6H_4NO_2 + Cl_2 \rightleftarrows 1-NO_2-2,3-Cl_2C_6H_3 + HCl$	$\frac{22\,063}{T} - 1,15 + 2,01M_0$	$6,607 \cdot 10^{15}$	$6,761 \cdot 10^{11}$	$2,818 \cdot 10^{9}$

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 1.10. (continuare)

Reactia	$4{,}575 \lg K_p$	K_p, la temperatura, °K		
		300	400	500
$m\text{-}ClC_6H_4NO_2 + Cl_2 \rightleftarrows 1-NO_2-3,4-Cl_2C_6H_3 + HCl$	$\frac{22\,063}{T} - 1{,}15 + 2{,}01M_0$	$6{,}607 \cdot 10^{15}$	$6{,}761 \cdot 10^{11}$	$2{,}818 \cdot 10^{9}$
$p\text{-}ClC_6H_4NO_2 + Cl_2 \rightleftarrows 1-NO_2-3,4-Cl_2C_6H_3 + HCl$	$\frac{22\,063}{T} - 1{,}15 + 2{,}01M_0$	$6{,}607 \cdot 10^{15}$	$6{,}761 \cdot 10^{11}$	$2{,}818 \cdot 10^{9}$
$C_6H_5NO_2 + 5\frac{1}{2} Cl_2 \rightleftarrows C_6Cl_6 + 5HCl + NO_2$	$\frac{108\,218}{T} - 30{,}95 + 19{,}86M_0$	$1{,}339 \cdot 10^{72}$	$7{,}782 \cdot 10^{52}$	$0{,}899 \cdot 10^{41}$
$o\text{-}ClC_6H_4NO_2 + 4\frac{1}{2} Cl_2 \rightleftarrows C_6Cl_6 + 4HCl + NO_2$	$\frac{79\,855}{T} - 29{,}94 + 20{,}83M_0$	$4{,}571 \cdot 10^{51}$	$1{,}738 \cdot 10^{37}$	$7{,}586 \cdot 10^{28}$
$m\text{-}ClC_6H_4NO_2 + 4\frac{1}{2} Cl_2 \rightleftarrows C_6Cl_6 + 4HCl + NO_2$	$\frac{79\,665}{T} - 31{,}04 + 22{,}32M_0$	$1{,}698 \cdot 10^{51}$	$8{,}318 \cdot 10^{36}$	$4{,}074 \cdot 10^{28}$
$p\text{-}ClC_6H_4NO_2 + 4\frac{1}{2} Cl_2 \rightleftarrows C_6Cl_6 + 4HCl + NO_2$	$\frac{78\,155}{T} - 29{,}64 + 18{,}61M_0$	$3{,}311 \cdot 10^{50}$	$3{,}020 \cdot 10^{36}$	$1{,}905 \cdot 10^{28}$
$o\text{-}ClC_6H_4NO_2 \rightleftarrows m\text{-}ClC_6H_4NO_2$	$\frac{200}{T} + 1{,}1 - 4{,}94M_0$	2,42	2,22	2,12
$m\text{-}ClC_6H_4NO_2 \rightleftarrows p\text{-}ClC_6H_4NO_2$	$\frac{1\,500}{T} - 1{,}4 + 0{,}22M_0$	6,12	3,29	2,26
$p\text{-}ClC_6H_4NO_2 \rightleftarrows o\text{-}ClC_6H_4NO_2$	$\frac{1\,700}{T} + 0{,}3 + 5{,}16M_0$	0,066	0,135	0,207

Scanned with OKEN Scanner

— clorurarea clornitrobenzenilor la diclornitrobenzeni ;
— clorurarea destructivă a clor-nitrobenzenilor, cu înlocuirea grupei nitrice cu clor ;
— clorurarea destructivă a clor-nitrobenzenilor la hexaclorbenzen ;
— izomerizarea clor-nitrobenzenilor.

Calculul constantei de echilibru pentru fiecare reacție (tabelul 1.10) a fost efectuat de Pancenkov și colaboratorii [65], cu relația :

$$\lg K_p = \frac{\Delta H_{298}}{2{,}3RT} + \frac{\Delta S_{298}}{2{,}3\ R} + \frac{\Delta C_p M_0}{2{,}3\ R} \qquad (1.1)$$

în care M_0 reprezintă un coeficient dat de relația [66] :

$$M_0 = \ln\frac{T}{298{,}2} - 1 + \frac{298{,}2}{T} \qquad (1.2)$$

Pentru același sistem, autorii au calculat randamentele la echilibru ale *o*-, *m*- și *p*-clor-nitrobenzenilor :

$$X = \frac{K_p^o a(1+\gamma) - \sqrt{K_p^o a^2(1+\gamma)^2 - 4K_p^o \gamma(K_p^o a^2 - a)}}{2(K_p^o a^2 - a)} \qquad (1.3)$$

$$Y = \frac{X}{K_p^m} \qquad (1.4)$$

$$Z = \frac{X}{K_p^p} \qquad (1.5)$$

în care : K_p^o, K_p^m și K_p^p reprezintă constantele de echilibru pentru reacțiile de clorurare a nitrobenzenului la *o*-, *m*- și, respectiv, *p*-clor-nitrobenzen ; X, Y, Z—randamentele la echilibru ale *o*-, *m*- și respectiv *p*-clor-nitrobenzenului.

$$a = 1 + \frac{1}{K_p^o} + \frac{1}{K_p^m}$$

γ—raportul molar nitrobenzen/clor.

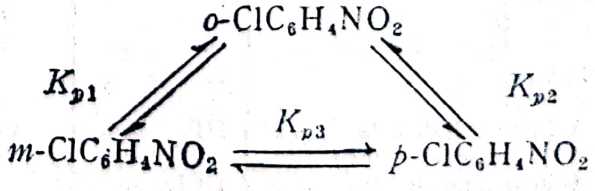
Pentru $\gamma = 1$ s-au obținut rezultatele cuprinse în tabelul 1.11.

Tabelul 11

Randamentele la echilibru ale *o*-, *m*- și *p*-clornitrobenzenilor, la clorurarea nitrobenzenului în fază gazoasă, fracții molare

T, °K	X	Y	Z
300	0,054	0,132	0,813
400	0,094	0,210	0,695
500	0,137	0,269	0,593
600	0,173	0,308	0,518
700	0,204	0,333	0,462

Monoclor-nitrobenzenii formați în condițiile clorurării în fază gazoasă pot să izomerizeze conform schemei :



Randamentele la echilibru cuprinse în tabelul 1.12. au fost calculate cu relațiile [67] :

$$X = \frac{K_{p1}}{1 + K_{p1} + \frac{K_{p1}}{K_{p3}}} \qquad (1.6)$$

$$Y = \frac{X}{K_{p2}} \qquad (1.7)$$

$$Z = 1 - X - Y \qquad (1.8)$$

Tabelul 12

Randamentele la echilibru ale *o*-, *m*- şi *p*-clornitrobenzenilor la izomerizarea lor în fază gazoasă, fracţii molare

T, °K	X	Y	Z
250	0,035	0,002	0,963
300	0,060	0,009	0,931
350	0,120	0,027	0,853
400	0,122	0,036	0,842
450	0,157	0,058	0,785
500	0,192	0,084	0,724

Reacţiile de halogenare substitutivă se desfăşoară cu degajare de căldură, exotermicitatea scăzînd în seria F > Cl > Br ; reacţiile de iodurare sînt endoterme. Pentru toate reacţiile $\Delta S°$ are valori foarte mici. De exemplu, efectele termice ale reacţiilor de clorurare a benzenului, ΔH_r, în condiţii standard, sînt următoarele (kcal/mol) [3] :

$C_6H_6 + Cl_2 \rightarrow C_6H_5Cl + HCl$ — 31,4
$C_6H_5Cl + Cl_2 \rightarrow C_6H_4Cl_2 + HCl$ — 29,7
$C_6H_4Cl_2 + Cl_2 \rightarrow C_6H_3Cl_3 + HCl$ — 29,3
$C_6H_3Cl_3 + Cl_2 \rightarrow C_6H_2Cl_4 + HCl$ — 27,5

Toate reacţiile de halogenare prin adiţie sînt puternic exoterme, iar $\Delta S°$ este de ordinul a—20 cal/mol. grd.

Tabelele 1.13 şi 1.14 cuprind valori ale mărimilor termodinamice, utile în calculele termodinamice, pentru unii agenţi şi produse de halogenare [68—73].

Tabelul 1.13.

Proprietăţi termodinamice ale unor agenţi şi produse de halogenare

Compusul	Formula	Energia liberă de formare, ΔG^0_f kcal/mol	Căldura de formare, ΔH^0_f kcal/mol	Căldura de combustie, $-\Delta H^0_c$ kcal/mol	Entropia $S°$ cal/mol. grd
Fluor (g)	F_2	0,0	0,0	—	48,58
Clor (g)	Cl_2	0,0	0,0	—	53,31
Brom (c)	Br_2	0,314	—	—	—
(l)		0,0	0,0	—	36,7
(g)		0,751	7,34	—	58,63
Iod (g)	I_2	4,63	14,88	—	62,28
(c)		0,0	0,0	—	27,9
Acid fluorhidric (g)	HF	— 64,7	— 64,2	—	41,47
(aq)		— 66,08	— 78,66	—	— 2,3
Acid clorhidric (g)	HCl	— 22,769	— 22,063	—	44,66
(aq)		— 31,35	— 40,02	—	13,17
Acid hipocloros (aq/100)	HClO	—	— 28,18	—	—
(aq, 1 000)		—	— 27,73	—	—
Acid cloros (aq)	$HClO_2$	—	— 14,0	—	
Acid cloric (aq)	$HClO_3$	—	— 23,50	—	—

Tabelul 1.13. (continuare)

Compusul	Formula	Energia liberă de formare ΔG_f^0, kcal/mol	Căldura de formare ΔH_f^0, kcal/mol	Căldura de combustie $-\Delta H_c^0$, kcal/mol	Entropia, S° cal/mol . grd
Acid percloric (l)	$HClO_4$	—	— 11,1	—	—
(aq)		—	— 31,41	—	—
Acid bromhidric (g)	HBr	— 12,74	— 8,66	—	47,48
Acid bromic (aq)	$HBrO_3$	5	— 11,63	—	—
Acid iodhidric (g)	HI	0,31	6,20	—	49,36
(aq)		— 12,35	— 13,37	—	26,14
Fluorură de clor (g)	ClF	— 13,6	— 13,3	—	52,05
Clorură de brom (g)	BrCl	— 0,21	3,51	—	57,34
Clorură de iod (g)	ICl	— 1,32	4,20	—	59,12
Triclorură de fosfor (g)	PCl_3	—	— 70,0	—	74,7
(l)		— 61,50	— 76,9	—	52,2
Pentaclorură de fosfor (g)	PCl_5	— 60,7	— 91,0	—	84,3
(c)		—	— 106,5	—	40,8
Clorură de tionil (l)	$SOCl_2$	—	— 49,2	—	—
Clorură de sulfuril (l)	SO_2Cl_2	— 75	— 93,0	—	—
Clorură cuprică (c)	$CuCl_2$	—	— 49,2	—	—
Benzotrilfluorură (l)	$C_7H_5F_3$	— 117,65	— 138,87	—	89,05
Acid *o*-fluorbenzoic	$C_7H_5O_2F$	—	— 140,458	735,085	—
Acid *p*-fluorbenzoic	$C_7H_5O_2F$	—	— 139,751	731,019	—
Acid *o*-clorbenzoic	$C_7H_5O_2Cl$	—	— 96,618	736,971	—
Acid *m*-clorbenzoic		—	— 101,334	732,219	—
Acid *p*-clorbenzoic		—	— 102,186	731,360	—
Clorură de benzoil (l)	$C_6H_5CH_2Cl$	—	—	886,4	—

Tabelul 1.14.

Capacităţi calorice molare ale unor agenţi şi produşi de halogenare

Compusul	Formula	C_p . cal/mol . grd	Temperatura, °C
Fluor (g)	F_2	$6,115+5,864\cdot10^{-3}T-4,186\cdot10^{-6}T^2+9,797\cdot10^{-10}T^3$	0 — 1 727
Clor (g)	Cl_2	$6,821+5,7095\cdot10^{-3}T-5,107\cdot10^{-6}T^2+15,47\cdot10^{-10}T^3$	0 — 1 200
Brom (g)	Br_2	$8,051+2,462\cdot10^{-3}T-2,128\cdot10^{-6}T^2+6,406\cdot10^{-10}T^3$	0 — 1 200
(l)		8,5	25
Iod (g)	I_2	$8,504+1,313\cdot10^{-3}T-1,0684\cdot10^{-6}T^2+3,125\cdot10^{-10}T^3$	0 — 1 500
(c)		13,07	25
Acid fluorhidric (g)	HF	$7,201-1,178\cdot10^{-3}T+1,576\cdot10^{-6}T^2-3,760\cdot10^{-10}T^3$	0 — 1 727
Acid clorhidric (g)	HCl	$6,64+9,59\cdot10^{-4}T-5,7\cdot10^{-8}T^2$	0 — 1 800
Acid bromhidric (g)	HBr	$7,169-1,604\cdot10^{-3}T+3,314\cdot10^{-3}T^2-11,61\cdot10^{-10}T^3$	0 — 1 200
Acid iodhidric (g)	HI	$6,93+0,000837\ T$	0 — 1 727
Triclorură de fosfor (l)	PCl_3	28,7	11 — 98
Clorură de tionil (l)	$SOCl_2$	28,8	17 — 60
Clorură de sulfuril (l)	SO_2Cl_2	15,4	19 — 98

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 1.14. (continuare)

Compusul	Formula	C_p, cal/mol · grd	Temperatura, °C
Clorbenzen (c)	C_6H_5Cl	33,6+0,834*t*	10—140
(l)		34,9	25
(g)		23,6	25
Fluorbenzen (g)	C_6H_5F	22,7	25
(l)		35,1	25
Brombenzen (g)	C_6H_5Br	24,2	25
(l)		37,1	25
Iodbenzen (c)	C_6H_5I	26,8	—47,1
(l)		38,96	40
o-Diclorbenzen (c)	$C_6H_4Cl_2$	27,19	—48,5
(l)		39,54	0
m-Diclorbenzen (c)		27,35	— 52
(l)		39,54	0
p-Diclorbenzen (s)		32,19+0,309*t*	—50—+53
(l)		41,28	0
o-Bromiodbenzen	C_6H_4BrI	40,469+0,07075*t*	—50— 0
m-Bromiodbenzen		40,469	75——15
p-Bromiodbenzen		32,828+0,09056 *t*	—40—50
p-Bromnaftalină	$C_{10}H_7Br$	53,82	41
Bromfenol	C_6H_5BrO	45,499	32
p-Clorbrombenzen	C_6H_4BrCl	36,758	— 34
m-Clorbrombenzen		28,717	— 52
p-Clorbrombenzen		28,717	— 40
o-Dibrombenzen	$C_6H_4Br_2$	58,528	— 36
m-Dibrombenzen		31,624	— 25
p-Dibrombenzen		32,804+0,06136 *t*	—50—+50
o-Diiodbenzen	$C_6H_4I_2$	35,97+0,0858 *t*	—50—+15
m-Diiodbenzen		33,00+0,0858 *t*	—52——42
p-Diiodbenzen		33,33+0,0858 *t*	—50—+80
o-Clorfenol	C_6H_5OCl	50,9	0—100
Clorură de benzil	C_7H_7Cl	43,6	25
Acid monoclorbenzoic-*o*		35,670+0,13141 *t*	80 p.t
Acid monoclorbenzoic-*m*		36,296+0,11420 *t*	94 p.t.
Acid monoclorbenzoic-*p*		37,861+0,08604 *t*	180 p.t.
Acid fluorbenzoic		37,756	
Benzotrifluorură	$C_7H_5F_3$	31,17	25
		28,68	0
		40,59	127

1.5. CINETICA HALOGENĂRII COMPUȘILOR AROMATICI

1.5.1. CINETICA CLORURĂRII

1.5.1.1. Clorurarea hidrocarburilor

Întrucît clorurarea cu clor gazos are loc în sistem eterogen gaz-lichid, faza gazoasă fiind dispersată prin barbotare în lichid, cinetica procesului se complică prin suprapunerea transferului de masă interfazic peste cinetica intrinsecă a reacției [74].

Scanned with OKEN Scanner

Silberștein și colaboratorii [17] au efectuat un studiu detaliait asupra cineticii clorurării catalitice (catalizator $SnCl_4$) a benzenului în scopul evidențierii efectului transferului de masă. Pentru aceasta au fost investigate comparativ clorurarea omogenă și clorurarea eterogenă a benzenului. Autorii au găsit că cinetica reacției omogene este cel mai bine interpretată pe baza unui mecanism care postulează drept treaptă determinantă de viteză reacția dintre $SnCl_4$ și complexul π clor-benzen prin care catalizatorul extrage un atom de clor din complex. Reacția de monoclorurare urmează o cinetică de ordinul global 3, adică de ordin parțial 1 în raport cu clorul, benzenul necomplexat și catalizatorul, iar energia de activare este de 8,3 kcal/mol. Dealtfel concordanța datelor de conversie experimentale cu ecuația de viteză în termeni de concentrații libere este superioară celei obținute cu ecuația de viteză în termeni de concentrații totale.

Pentru reacția consecutivă de clorurare a clorbenzenului s-a propus tot o cinetică de ordin parțial 1 în raport cu reactanții și catalizatorul exprimată însă, de această dată, în termeni de concentrații totale ale acestora, deoarece nu există informații directe asupra echilibrului între complexul π și reactanți. Pentru această reacție valoarea energiei de activare este de 10,2 kcal/mol.

La temperatura de 11°C, lucrînd cu valoarea de saturație a concentrației clorului în benzen la o concentrație a benzenului de 11,41 mol/l și a catalizatorului de 0,084 mol/l, valoarea găsită pentru constanta de viteză a clorurării omogene a benzenului la monoclorbenzen este:

$$k = 0{,}614\ l^2 \cdot mol^{-2} \cdot min^{-1}$$

Pentru clorurarea eterogenă s-a stabilit următoarea ecuație de variație a concentrației clorului în timp:

$$[C] = [1 - \exp(-k_1 - k_L)t]\frac{k_L[C_i]}{k_1 + k_L} \qquad (1.9)$$

în care: k_1 reprezintă constanta de viteză în raport cu clorul, min^{-1};
k_L—coeficientul de transfer de masă în faza lichidă, exprimat pe unitatea de volum, min^{-1};
t—timpul, min;
C_i—concentrația clorului la interfață, mol/l.

Prin determinarea experimentală a variației concentrației clorului în timp și folosirea datelor lui Krivonos [75] asupra solubilității clorului în benzen, $[C_i]$, (fig. 1.7) a fost posibilă rezolvarea ecuației în raport cu k_L [17].

Pentru temperaturi variind între 6 și 60°C, la diferite viteze de admisie a clorului au fost găsite valori k_L cuprinse între $1{,}56 \cdot 10^{-3}$ și $35{,}0 \cdot 10^{-3}$ min^{-1}.

Datele experimentale obținute la clorurarea nitrobenzenului în prezența clorurii ferice anhidre indică o cinetică de ordin doi: unu în raport cu substratul și unu în raport cu clorul. Constantele de viteză pentru reacțiile de monoclorurare (k_I) și diclorurare (k_{II}), precum și energiile de activare corespunzătoare sînt prezentate în tabelul 1.15 [76].

Scanned with OKEN Scanner

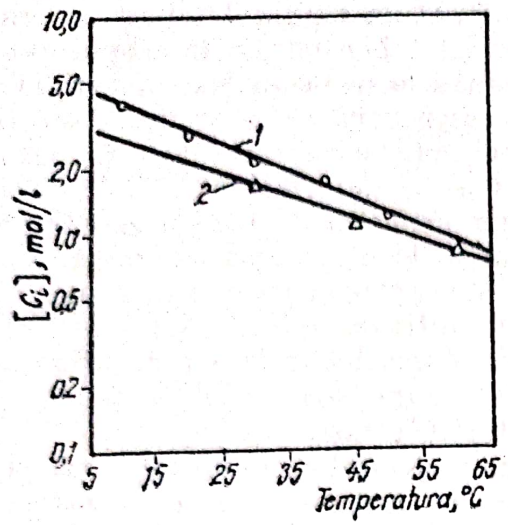


Fig. 1.7. Solubilitatea clorului în benzen (*1*) și în clorbenzen (*2*).

Tabelul 1.15.

Constantele de viteză și energiile de activare pentru reacția de clorurare a nitrobenzenului

Temperatura, °C	k_I, l/mol.h	k_{II}, l/mol.h	E_I, cal/mol	E_{II}, cal/mol
70	1,59	0,222	—	—
80	3,02	0,437	17 300	18 500
90	6,03	0,905	—	—

Clorurarea catalitică a toluenului conduce, ca și în cazul benzenului, la derivați substituiți în nucleu, raportul izomerilor fiind funcție de natura catalizatorului. În prezența $FeCl_3$ se obține, preponderent, *o*-clortoluenul (58—63%), iar în prezența $TiCl_4$ conținutul acestuia crește la aproximativ 76%. Conținutul în izomer para poate fi ridicat la 53% în prezența oxidului de platină (PtO_2) [77].

Derivați substituiți în nucleu se obțin, de asemenea, și în absența catalizatorului, dar în mediu de solvent. Astfel, în acid acetic, acid trifluoracetic și în acid sulfuric 5 M se obțin amestecuri care conțin cu preponderență *o*-clortoluen. Izomerul para predomină în cazul clorurării în mediu de compuși nitrici alifatici sau în acetonitril.

Clorurarea în absența catalizatorului, sub acțiunea unor inițiatori (azoizobutironitril, peroxid de benzoil) la întuneric și la temperatură de fierbere a masei de reacție sau a radiațiilor luminoase, are ca rezultat introducerea în catena laterală a unuia, doi sau trei atomi de clor:

$$C_6H_5CH_3 + Cl_2 \xrightarrow{k_1} C_6H_5CH_2Cl + HCl$$

$$C_6H_5CH_2Cl + Cl_2 \xrightarrow{k_2} C_6H_5CHCl_2 + HCl$$

$$C_6H_5CHCl_2 + Cl_2 \xrightarrow{k_3} C_6H_5CCl_3 + HCl$$

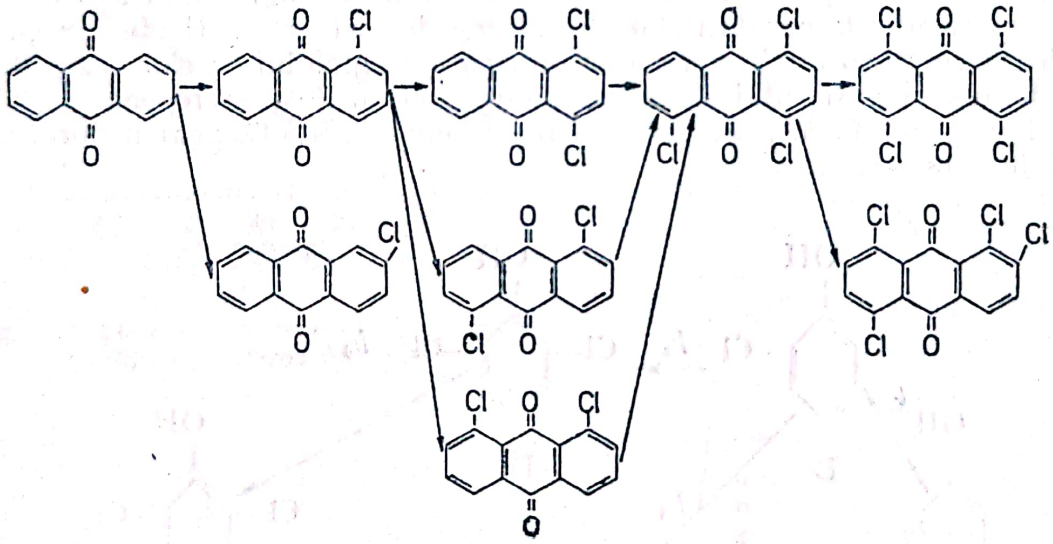
Sub influența luminii de lungime de undă 5 000A° clorul este ușor disociat în atomi care reacționează cu substratul. Rapoartele constantelor de viteză găsite experimental [24] sînt următoarele :

$k_1/k_2=7,7$; $k_2/k_3=13,0$; $k_1/k_3=100$.

1.5.1.2. Clorurarea antrachinonei

Întrucît derivații monoclorurați ai antrachinonei sînt greu de obținut prin clorurare directă, datorită dificultăților de separare a acestora din amestecul de produși mono- și policlorurați format, 1- și 2-clorantrachinonele se obțin prin înlocuirea cu clor a grupei sulfonice din acizii antrachinonsulfonici corespunzători sau din cetoacizi obținuți la rîndul lor prin sinteză Friedel-Crafts (de exemplu anhidridă ftalică și clorbenzen).

Clorurarea directă a antrachinonei în acid sulfuric concentrat, în prezența iodului sau a unor săruri de paladiu (acetat, clorură), la temperatura de 100°C, conduce la un amestec de izomeri mono-, di- tri- și tetraclorurați, conform schemei :



În principal, clorul intră în poziția α, astfel încît produsele de bază sînt : 1-clor-antrachinona (14%) și 1, 4, 5, 8—tetraclor-antrachinona (22%), la o conversie a antrachinonei de 72%.

Deși reacția efectuată în prezența acetatului de paladiu are loc cu viteză mai mică, iar conversia antrachinonei este, de asemenea, mai mică (24%), selectivitatea orientării clorului în poziția α este mai mare (18% conținut de 1-clor-antrachinonă în amestec).

Rezultatele studiilor cinetice asupra vitezei relative de clorurare a antrachinonei și diferitelelor clorantrachinone sînt prezentate în tabelul 1.16. [35].

Tabelul 1.16.

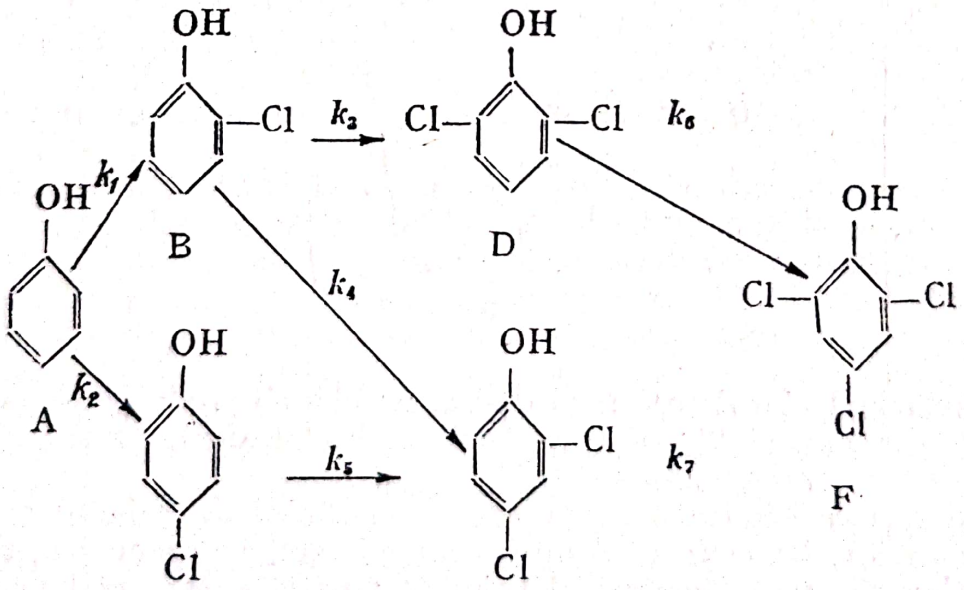
Constante parțiale de viteză la clorurarea antrachinonelor

Antrachinonele	Viteza relativă	Constante parțiale de viteză la clorurarea atomilor de carbon							
		1—	2—	3—	4—	5—	6—	7—	8—
Antrachinonă	1,00	1,0	0,23	0,23	1,0	1,0	0,23	0,23	1
1-Clor-antrachinonă	2,1	—	0,93	0	4,46	1,97	0,52	0,62	1,97
2-Clor-antrachinonă	1,3	2,12	—	0,45	0	1,67	0,26	0,26	1,67
1,4-Diclor-antrachinonă	2,3	—	0	0	—	5,00	0,68	0,68	5,00
1,5-Diclor-antrachinonă	4,3	—	1,80	0	8,81	—	1,80	0	8,81
1,8-Diclor-antrachinonă	7,2	—	3,02	0	14,8	14,8	0	3,02	—
2,3-Diclor-antrachinonă	1,6	0	—	—	0	3,28	0,67	0,67	3,28
1,2-Diclor-antrachinonă	2,0	—	—	0	0	2,17	0,30	0,30	2,17
1,4-Triclor-antrachinonă	4,0	—	0	0	—	—	2,96	0	16,8
1,4,6-Triclor-antrachinonă	2,1	—	0	0	—	8,69	—	1,19	0

1.5.1.3. Clorurarea fenolilor

Există relativ puține date asupra cineticii clorurării fenolilor. În soluții apoase tampon rezultatele experimentale obținute indică o dependență marcantă a constantelor de viteză de valoarea *p*H-ului. Studiile publicate abordează atît clorurarea omogenă a fenolului cu clor gazos (fără considerarea transferului de masă), cît și clorurarea eterogenă.

Este general acceptată următoarea schemă de reacție pentru clorurarea fenolului [78—81]:



Din punct de vedere cinetic, pentru fiecare treaptă de clorurare se poate admite o ecuație de viteză de ordinul 2, adică de ordin 1, atît în raport cu clorul [Cl], cît și cu substratul fenolic [A]—[E]:

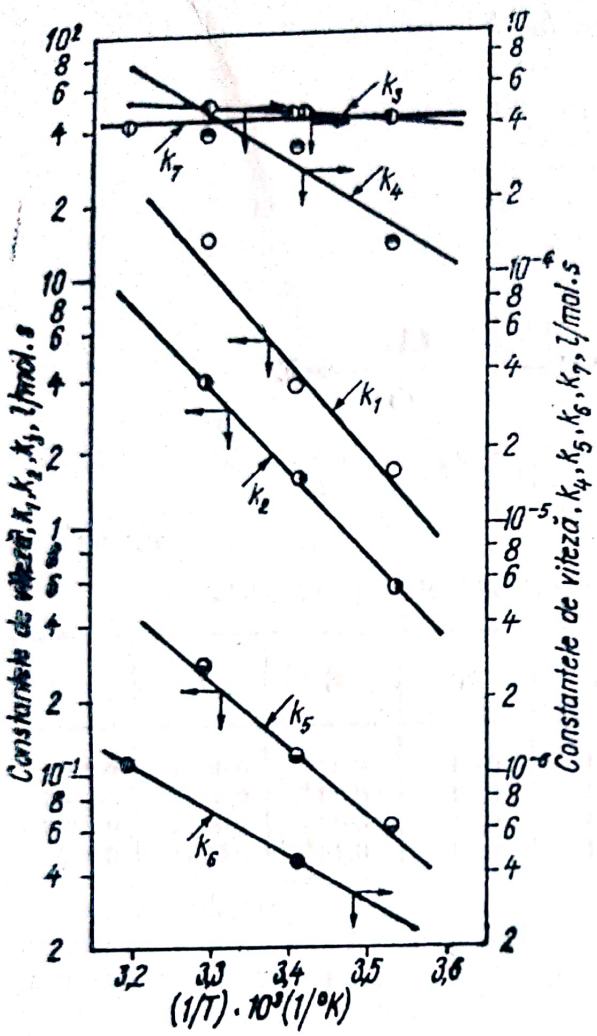


Fig. 1.8. Constantele vitezei de reacție pentru clorurarea fenolului.

$$\frac{dA}{dt} = (k_1 + k_2)[A][Cl] \quad (1.10)$$

$$\frac{dB}{dt} = k_1[A][Cl] - (k_3 + k_4)[B][Cl] \quad (1.11)$$

$$\frac{dC}{dt} = k_2[A][Cl] - k_5[C][Cl] \quad (1.12)$$

$$\frac{dD}{dt} = k_3[B][Cl] - k_6[D][Cl] \quad (1.13)$$

$$\frac{dE}{dt} = k_4[B][Cl] + k_5[C][Cl] - k_7[E][Cl] \quad (1.14)$$

Valorile constantelor de viteză k_1—k_7 la diferite temperaturi, conform legii Arrheniuns, sînt prezentate în figura 1.8 [80].

Distribuția produselor calculată prin integrarea ecuațiilor (1.10)—(1.14), folosind constantele de viteză de mai sus, este prezentată în figura 1.9.

Concordanța datelor expementale (linii pline) cu cele calculate (linii punctate) este satisfăcătoare.

Întrucît analiza valorilor constantelor de viteză evidențiază

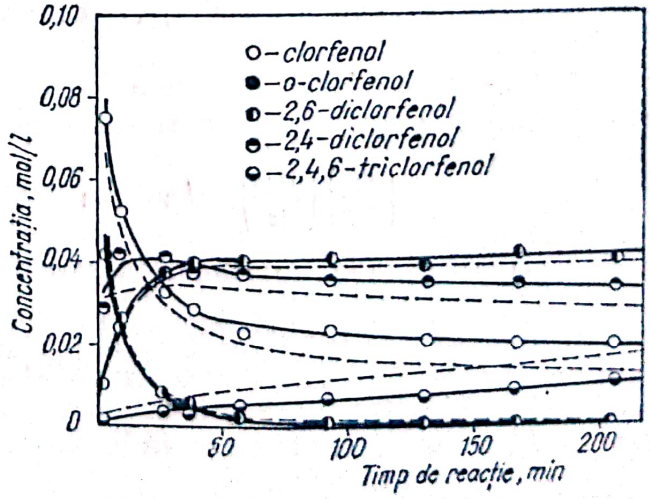
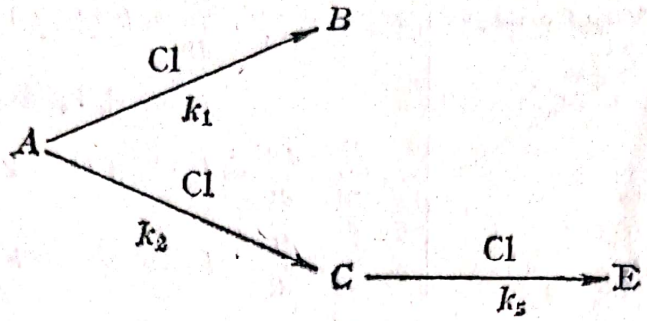


Fig. 1.9. Distribuția produselor la clorurarea omogenă a fenolului: ------- curbe calculate; $A_0 = 0{,}0908$ mol/l $Cl_0 = 0{,}2071$ mol/l; t = 20°C.

o relație de forma : $k_1, k_2 > k_5 \gg k_3, k_4, k_6, k_7$, schema de reacție de mai sus poate fi simplificată :



Dealtfel, o astfel de relație între valorile constantelor de viteză a fost găsită și de alți cercetători [78, 79] (tabelul 1.17).

Tabelul 1.17.

Valorile relative ale constantelor de viteză la clorurarea fenolului

Temperatura, °C	k_1	k_2	k_3	k_4	k_5	k_6	k_7
65	0,48	1	0,01	0,05	0,07	0,0006	0,0004
120	0,47	1	0,01	0,04	0,08	0,0005	0,0005
150	0,54	1	0,01	0,04	0,07	0,0008	0,0005
174	0,47	1	0,01	0,03	0,10	0,0005	0,0006

Într-un studiu interesant asupra influenței factorilor de transfer de masă, în procesul clorurării fenolului în soluție de CCl_4 s-a folosit un reactor semicontinuu de tip coloană cu bule [80]. S-au admis următoarele ipoteze simplificatoare :

1) faza gazoasă este în curgere continuă, cu deplasarea totală prin reactor ;

2) procesul de transfer de masă lîngă interfața gaz-lichid este descris în termeni de teoria celor două filme (vezi [74]) ;

3) proprietățile lichidului, ca difuzivitatea și densitatea, rămîn constante în timpul reacției.

Viteza de variație a presiunii parțiale a clorului în faza gazoasă (în bule) este egală cu viteza de transfer de masă prin interfața gaz-lichid :

$$\left(\frac{v_b}{RT}\right)\left(\frac{dp_{Cl}}{dz}\right) = k_G a'(p_{Cl} - H \cdot [Cl]_i) = N_{Cl} a' \qquad (1.15)$$

unde p_{Cl}, reprezintă presiunea parțială a clorului în faza gazoasă, at ;

v_b — viteza de ridicare a bulei de clor, s ;

R — constanta gazelor, at.l/mol·°K ;

z — distanța pe verticală prin faza lichidă, cm ;

k_G — coeficientul de transfer de masă prin faza gazoasă, pentru clor, mol/at.cm²s ;

a' — suprafața interfacială gaz-lichid, pe unitatea de volum, a unei singure bule, cm^{-1};
H — constanta legii lui Henry, at·l/mol;
$[Cl]_i$ — concentrația interfacială locală a clorului, mol/l;
N_{Cl} — viteza locală de absorbție a clorului pe unitatea de suprafață interfacială, mol/cm^2s;

Întrucît concentrațiile componentelor, $[B]_i$ și $[E]_i$, sînt dependente de concentrațiile $[A]_i$ și $[C]_i$, pentru sistemul considerat se pot scrie două ecuații de bază:

$$-(v-x_i)\frac{d[A]_i}{dt}=D_A\left(\frac{d[A]}{dx}\right)_{x=x_i}+(k_1+k_2)[A]_i[Cl]_i(v_1'-x_i) \qquad (1.16)$$

$$(v-x_i)\frac{d[C]_i}{dt}=-D_C\left(\frac{d[C]}{dx}\right)_{x=x_i}+(k_2[A]_i[Cl]_i-k_5[C]_i[Cl]_i)(v-x_i) \qquad (1.17)$$

în care: v — reprezintă volumul de lichid pe unitatea de suprafață interfacială, cm;

D_A' — coeficientul de difuzie în fază lichidă pentru componentul A, cm^2/s;
D_C — idem, pentru componentul C, cm^2/s;
k_1, k_2 — constante de viteză, l/mol.s;
x — distanța de la interfața gaz-lichid, cm;
x_i — grosimea filmului de lichid, cm.

Deoarece produsele B și C se obțin prin reacții paralele, de același ordin, raportul cantităților de fenol (A) transformat în B și, respectiv, C (inclusiv cantitatea transformată în E) va fi egal cu raportul constantelor de viteză k_1/k_2, indiferent de gradienții de concentrație ai reactanților în fază lichidă. Pe de altă parte, cantitatea de A reacționată este egală cu totalul produselor B, C și E. Din bilanțul de materiale se poate stabili o corelație între concentrațiile componentelor A, B, C, și E de forma:

$$B_i'=\frac{k_1}{k_1+k_2}([A^\circ]-[A]_i) \qquad (1,18)$$

$$E_i=[A^\circ]_i-([A]_i+[B]_i+[C]_i) \qquad (1.19)$$

Condițiile limită sînt:

$$\text{la } t=0:\ [A]_i=[A^\circ]_i,\ [B]_i=[C]_i=[E]_i=0 \qquad (1.20)$$

$$\text{la } z=0:\ p_{Cl}=p^\circ_{Cl} \qquad (1.21)$$

În relațiile (1.18)—(1.21), indicele l indică concentrațiile în volum de lichid, iar p°_{Cl} este presiunea parțială a clorului în amestecul de alimentare, atm.

Pentru rezolvarea ecuațiilor de proiectare (1.15)—(1.17) este necesar să se evalueze fluxurile de masă prin suprafața de la marginea filmului de lichid. Întrucît o soluție pentru ecuațiile de fază în cazul reacțiilor multiple în filmul de lichid este extrem de dificil de obținut, chiar numeric, în cazul

de față fluxul de masă se evaluează pe baza teoriei absorbției chimice; pentru o singură reacție. Sînt discutate următoarele două cazuri:

1) procesul este controlat de reacțiile în filmul de lichid (fig. 1.10,*a*)
2) procesul este controlat de reacțiile în volum de lichid (fig. 1.10,*b*);

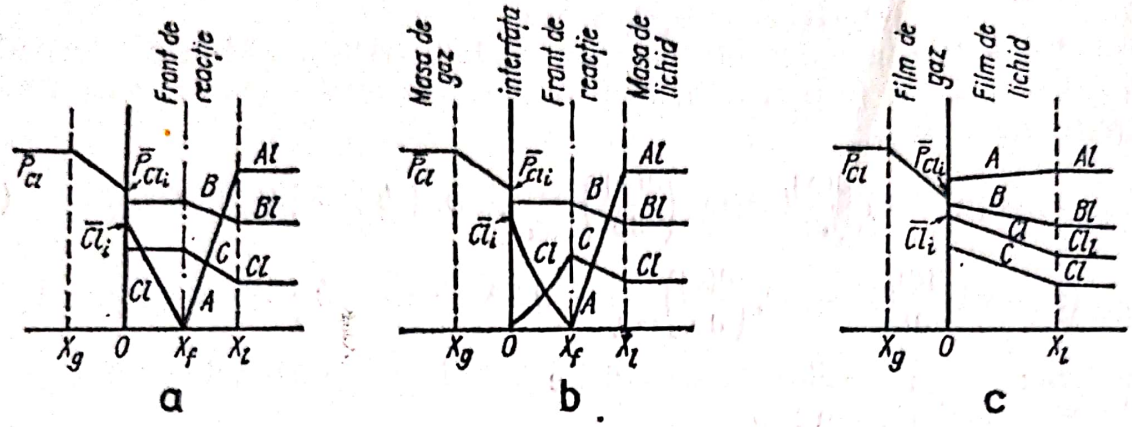


Fig. 1.10. Gradienții de concentrație conform teoriei celor două filme:
a — proces controlat de difuzie cu transformarea apreciabilă a lui C;
b — proces controlat de difuzie, fără transformarea lui C;
c — proces controlat de reacția chimică.

Cazul 1 predomină în condițiile în care

$$\gamma \equiv \sqrt{\frac{(k_1 + k_2)[A]_i D_{Cl}}{k_L}} \gg 1 \tag{1.22}$$

și

$$q \equiv \frac{D_A[A]_i}{D_{Cl}[\overline{Cl}]_i} \ll \gamma \tag{1.23}$$

în timp ce cazul 2 predomină pentru

$$\gamma \ll 1 \tag{1.24}$$

Deci, în ecuația de bază (1.16) ca și în ecuația (1.17), termenii care reprezintă vitezele de reacție în volumul de lichid pot fi neglijați în cazul 1, iar termenii de difuzie pot fi neglijați în cazul 2. În cazul 1 produsele B și C se formează în frontul de reacție $(x—x_f)$ și difuzează în regiunea $x_f < x < x_l$ unde nu apare reacție deoarece concentrația gazului dizolvat este zero. În funcție de raportul dintre viteza treptei de reacție chimică (5) la viteza treptei de difuzie sînt posibile cele două situații din figurile 1.10,*a*—1 și 1.10,*a*—2. Drept criterii pentru aceste două situații sînt considerate condițiile (1.25) și, respectiv, (1.26):

$$\sqrt{\frac{(k_5[C]_i D_{Cl}}{k_l}} \gg 1 \tag{1.25}$$

$$\sqrt{\frac{(k_5[C]_i D_{Cl})}{k_L}} \ll 1 \tag{1.26}$$

Astfel, pentru aceste două situații se obțin cel mai mare, și respectiv, cel mai mic randament în produs C pentru aceeași conversie a lui A.

În cazul 2, întrucît există gaz dizolvat în volumul de lichid, ecuația (1.15) poate fi scrisă sub forma :

$$-\left(\frac{v_b}{RT}\right)\left(\frac{dp_{Cl}}{dz}\right) = K_G a'(p_{Cl} - H[Cl]_l) \qquad (1.27)$$

în care : K_G reprezintă coeficientul total de transfer de masă în fază gazoasă, mol/at·cm^2·s.

Atunci cînd procesele difuzie—reacție sînt consecutive, viteza de difuzie a gazului dizolvat este egală cu viteza sa de dispariție în volumul de lichid. Prin urmare, viteza de absorbție a clorului pe unitatea de volum de lichid, $N_{Cl}\,a$, este dată de :

$$N_{Cl}\,a = K_L a\left(\frac{p_{Cl}}{H} - [Cl]_l\right) = \{k_1 + k_2)[A]_l + k_5[C]_l\}\,[Cl]_l \qquad (1.28)$$

în care : a este suprafața interfacială pe unitatea de lichid, cm^{-1} ;
K_L—coeficientul global de transfer de masă în faza lichidă, cm/s.

Pentru variația în timp a concentrației clorului dizolvat s-a obținut relația :

$$\frac{d[Cl]_l}{dt} = K_L a\left(\frac{\overline{p_{Cl}}}{H} - [Cl]_l\right) \qquad (1.29)$$

Deoarece valorile K_G obținute (0,5 pînă la $1{,}2\cdot10^{-6}$ mol/at·cm^2·s) sînt mult mai mici decît coeficientul de transfer de masă în fază gazoasă (de obicei de ordinul a 10^{-4}—10^{-5} mol/at·cm^2·s), se poate trage concluzia că rezistența la transferul de masă în fază gazoasă este neglijabilă. Valorile k_L obținute (3,3 pînă la $8{,}4\cdot10^{-4}$ cm/s) sînt mici comparativ cu cele întîlnite în soluții apoase, dar comparabile cu alte date comunicate în literatură [17].

Curbele cinetice tipice pentru clorurarea eterogenă a fenolului în coloană cu bule sînt prezentate în figura 1.11.

Întrucît k_5 este mic comparativ cu k_L, în produsul final se găsește foarte puțin 2,4-diclorfenol. În condițiile experimentale folosite s-au stabilit următoarele valori :

$$\gamma = 10—50 \qquad \text{și} \qquad \gamma/q = 15—70$$

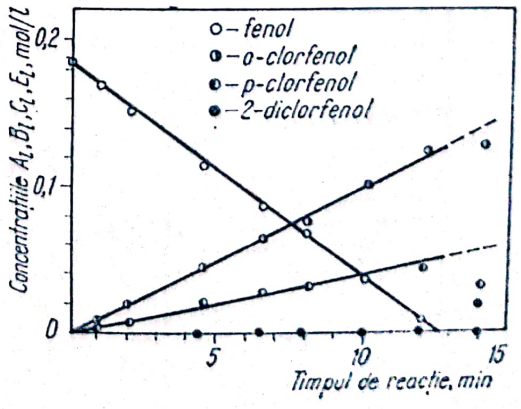


Fig. 1.11. Curbe cinetice tipice pentru clorurarea eterogenă a fenolului în coloană cu bule ; p°Cl=0,5 at ; A°l=0,37 mol/l ; t=20°C.

care, împreună cu valorile constantelor de viteză și coeficienților de transfer de masă, permit să se afirme că procesul studiat corespunde cazului descris de figura 1.10,*a*—*2*, unde există un front de reacție și nu apare reacția consecutivă pentru C. Se pare că efectele transferului de masă pot fi minimalizate în cazul clorurărilor catalitice în soluție. Astfel, prin barbotarea clorului în soluție, în condiții izoterme, în prezența unei cantități de catalizator suficiente, sub agitare energică, cu o astfel de viteză încît să nu apară clor nereacționat, acesta este imediat absorbit cu formarea uneui complex π cu compusul aromatic și nu se mai remarcă efecte ale difuziei. Din acest motiv, multe reacții de clorurare pot fi tratate în practică ca reacții de ordin pseudounu. Un astfel de exemplu îl constituie clorurarea bisfenolului A în soluție de acid acetic, în prezența $AlCl_3$, care poate fi considerată ca o reacție de ordinul unu față de bisfenol A [39].

În sistem au loc următoarele reacții:

Bisfenol A $\xrightarrow{k_1}$ monoclor-bisfenol A $\xrightarrow{k_2}$ diclor-bisfenol A $\xrightarrow{k_3}$ triclor-bisfenol A $\xrightarrow{k_4}$ tetraclor-bisfenol A $\xrightarrow{k_5}$ perclor-bisfenol A.

Energiile de activare ale formării produșilor intermediari ce conduc la tetraclor-derivat sînt următoarele:

E_1=2,23 kcal/mol;
E_2=2,48 kcal/mol;
E_3=5,75 kcal/mol;
E_4=4,92 kcal/mol.

Distribuția produselor și selectivitatea catalizatorului sînt influențate de temperatura de reacție. Variația constantelor de viteză cu temperatura este ilustrată în figura 1.12, iar distribuția produselor este prezentată în figura 1.13, atît pentru clorurarea necatalitică (*a*) cît și pentru cea catalitică (*b*).

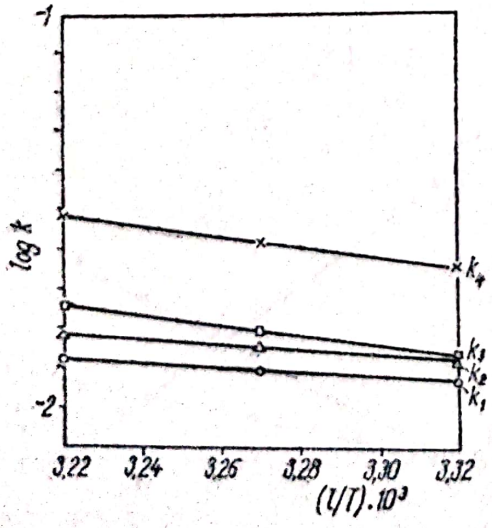


Fig. 1.12. Variația constantei de viteză cu temperatura de reacție în cazul clorurării bisfenolului A.

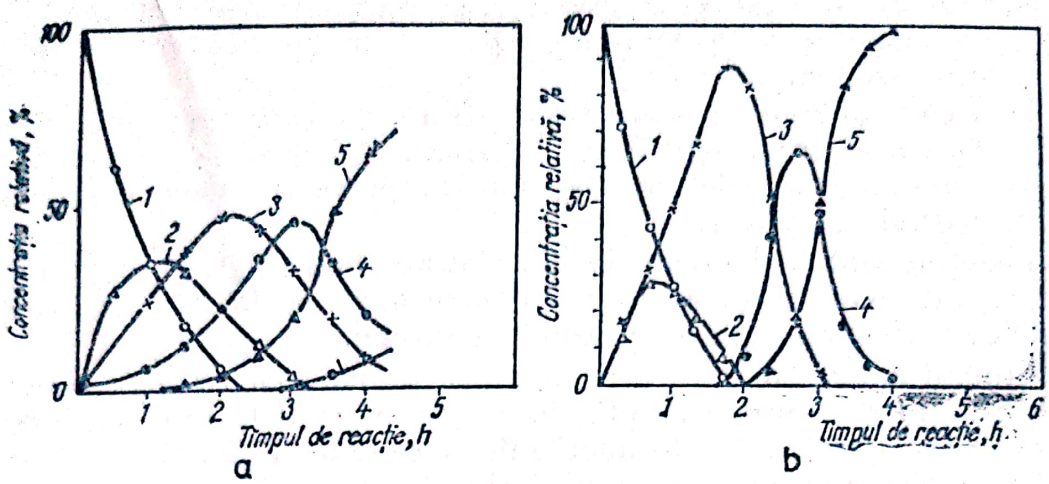


Fig. 1.13. Variația în timp a compoziției amestecului de reacție la clorurarea bisfenolului A(t=30°C; catalizator $AlCl_3$ 3%; viteză de agitare 300 rot/min.);

a — în absența catalizatorului; *b* — în prezența catalizatorului; *1* — bisfenol A; *2* — monoclor-bisfenol A; *3* — diclor-bisfenol A; *4* — triclor-bisfenol A; *5* — tetraclor-bisfenol A; *6* — perclor-bisfenol A.

1.5.1.4. Clorurarea aminelor

De dată recentă se semnalează clorurarea unor amine aromatice cu cloramină T în mediu de solvenți: soluție apoasă de acid acetic și dimetilformamidă [40]. Reacția este de ordinul doi, adică de ordin unu față de substrat (amină) și unu față de cloramina T. În toate reacțiile produsele sînt derivați *o*-clorurați pentru anilina substituită și compuși orto și para în proporții aproximativ egale, în cazul anilinei nesubstituite. Constantele de viteză de ordinul unu și doi sînt prezentate în tabelul 1.18.

Tabelul 1.18.

Influența concentrației aminei aromatice asupra constantei vitezei reacției de clorurare a aminelor aromatice primare cu cloramină T (concentrația cloraminei $T=4{,}5\cdot10^{-4}$M; solvent acid acetic 10%; temeperatură=35°C)(În paranteză sînt constantele de viteză pentru izomerul orto)

Concentrația aminei 10^3M	$k_1\cdot10^4$	$k_1\cdot10^3$ ($l\cdot mol^{-1}s^{-1}$)	Concentrația aminei, 10^3M	$k_1\cdot10^4$	$k_2\cdot10^3$ ($l\cdot mol^{-1}s^{-1}$)
	Anilină			*p*—Iod-anilină	
4,512	7,334	16,25(8,125)	3,219	10,79	33,53
5,951	9,433	15,85(7,925)	4,338	14,19	32,71
7,161	11,51	16,07(8,035)	6,073	21,13	34,79
	p—Clor-anilină			*p*—Toluidină	
4,39	6,25	14,23	3,734	6,107	16,35
4,626	6,624	14,32	5,087	7,537	14,81
5,488	7,868	14,33	6,510	9,667	14,85
	p—Brom-anilină			*p*—Nitro-anilină	
2,848	5,553	19,5	3,817	0,9539	2,50
5,218	9,73	18,65	5,032	1,257	2,49
7,297	13,13	18,00	6,593	1,564	2,37

Aminele studiate se situează în următoarea ordine de reactivitate : *p*-iodanilină > *p*-bromanilină > *p*-cloranilină ~ *p*-toluidină > anilină (viteză parțială) > *p*-nitroanilină.

În cazul anilinei nesubstituite, pentru compararea reactivității sale cu cea a derivaților substituiți, constanta de viteză se împarte la doi, datorită formării izomerilor orto și para în proporții egale, obținîndu-se factorul parțial de viteză [82].

Reacțiile sînt mai rapide în dimetilformamidă (DMF) decît în acid acetic, ceea ce conduce la concluzia că mediile aprotice dipolare cu constantă dielectrică mare provoacă o accelerare a vitezei.

Studiul clorurării aminelor aromatice primare cu $CuCl_2$ a relevat că anilina reacționează ușor cu $CuCl_2$ în soluție apoasă, la cald, cu formarea unei rășini, în timp ce N, N-dimetilanilina conduce la N, N, N', N'-tetrametilbenzidină. În prezența acidului clorhidric reacția de oxidare diminuează și la 100°C are loc clorurarea aminei în nucleu, cu formarea preponderentă a izomerului para (tabelul 1.19) [37].

Tabelul 1.19.

Clorurarea aminelor aromatice cu $CuCl_2$, în prezența oxigenului și HCl

Amina	Conditii	Conversie %	Randament, % (produs)
Anilină	90°C ; 22 ore	75	92,1 (4-clor-anilină) 1 (2-clor-anilină) 4 (2,4-diclor-anilină)
N,N-Dimetilanilină	95°C ; 6 ore	57	93 (4-clor-dimetilanilină) 1 (2-clor-dimetilanilină)
o—Toluidină	90°C ; 16 ore	97	88 (4-clor-*o*-toluidină) 0,1 (4,6-diclor-*o*-toluidină)
α—Naftilamină	98°C ; 10 ore	100	83 (2,4-diclor-α-naftilamină) 5 (4- clor-α-naftilamină)

Adăugarea de acid clorhidric are efect pozitiv asupra clorurării aminelor în nucleu, în sensul creșterii vitezei de reacție și a selectivității. Cele mai bune rezultate au fost obținute trecînd un amestec de oxigen și acid clorhidric printr-un amestec echimolecular de clorhidrat de amină și clorură cuprică în exces de HCl concentrat, la 100°C.

1.5.1.5. Clorurarea fotochimică

Cea mai importantă reacție de fotoclorurare din tehnologia organică este reacția de obținere a hexaclorciclohexanului prin adiția clorului la nucleul benzenic. Pentru această clorurare aditivă este unanim acceptat mecanismului radicalic care comportă fazele de inițiere, propagare și întrerupere a lanțului [83—86].

$$Cl_2 \rightarrow 2Cl\cdot$$

a) $\rangle C=C + Cl\cdot \rightarrow \rangle C(Cl)-C\cdot$

b) $\rangle C(Cl)-C\cdot + Cl-Cl \rightarrow \rangle C(Cl)-C(Cl)\langle + Cl\cdot$

c) $R\cdot + R\cdot \rightarrow R-R$

$Cl\cdot + Cl\cdot \rightarrow Cl_2$

$R\cdot + Cl\cdot \rightarrow R-Cl$

Inițierea fotochimică este preferată în industrie inițierii termice sau cu promotori. Reacția de inițiere este endotermă, necesitînd o cantitate de energie egală cu energia de disociere a legăturii Cl—Cl ($\Delta H = 58$ kcal/mol). Radiațiile cu lungimi de undă cuprinse între 3 000 și 4 000 Å au energie suficientă pentru ruperea acestei legături (fig. 1.14).

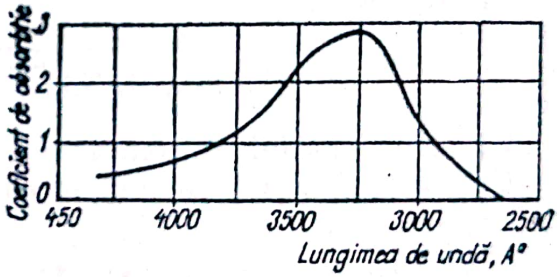


Fig. 1.14. Domeniul lungimilor de undă pentru activarea moleculei de clor.

Energia unei cuante de lumină este dată de relația :

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \qquad (1.30)$$

în care : h—reprezintă constanta lui Planck ($6{,}61 \cdot 10^{-33} W \cdot s^2$) ;

ν—frecvența oscilației ;
λ—lungimea de undă ;
c—viteza luminii.

Valoarea acestei energii este cu atît mai mare cu cît lungimea de undă a radiației este mai mică. S-a stabilit că inițierea reacției de fotoclorurare are loc numai dacă lungimea de undă a radiației luminoase este mai mică de 5 780 Å. Activitatea moleculei de clor începe în domeniul spectrului vizibil, fiind maximă în domeniul ultraviolet. Folosirea radiațiilor ultraviolete determină creșterea vitezei de reacție datorită creșterii vitezei de formare a radicalului de clor. Întrucît obiectivul principal în sinteza H.C.H-

ului este obținerea izomerului γ, studiile cinetice apărute sînt îndreptate în direcția găsirii condițiilor optime pentru creșterea procentului acestuia în produsul finit. S-a investigat astfel influența solventului, concentrației clorului dizolvat și a temperaturii. Ca solvent au fost testați clorura de metilen, cloroformul, tetraclorura de carbon, di-, tri- și tetra-cloretanul, pentacloretanul, bromoformul, bromura de metilen, cloralul, tri- și tetracloretilena [85]. Dependența randamentului în izomer γ de temperatură la clorurarea benzenului în diferiți solvenți este prezentată în figura 1.15.

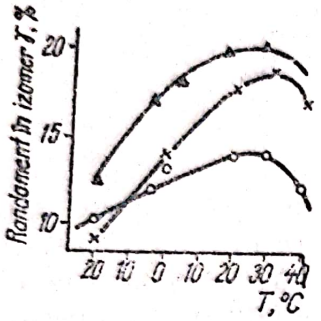


Fig. 1.15. Dependența randamentului în izomer γ-HCH de temperatură la clorurarea benzenului în diferiți solvenți.

Dependența vitezei de fotoclorurare de temperatură este exprimată de relația [86]:

$$r = 3{,}4 \cdot 10^4 e^{\frac{-3460}{RT}} [Cl_2]^{0{,}25} [HCH] \qquad (1.31)$$

Pentru stadiul inițial al reacției, ecuația vitezei corespunde unei cinetici de ordinul unu în raport cu concentrația inițială a clorului:

$$r_0 = 2{,}8 \cdot 10^7 \cdot e^{\frac{-10200}{RT}} [Cl_2]_0 \qquad (1.32)$$

Variația concentrației clorului dizolvat în fază lichidă conduce la modificarea randamentului în izomer γ (fig. 1.16).

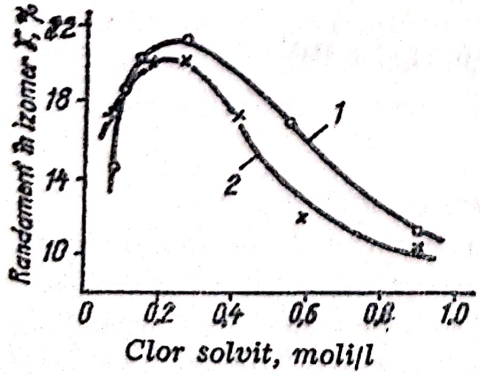


Fig. 1.16. Dependența randamentului în izomer γ de concentrația clorului dizolvat:
1 — în mediu de clorură de metilen 2 — în mediu de tetraclorură de carbon.

Oxiclorurarea. Procesul de oxiclorurare a compușilor aromatici este influențat, ca și celelalte procese de halogenare, de concentrația reactanților,

temperatură presiunea totală și presiunile parțiale ale componentelor, natura și cantitatea de catalizator și timpul de staționare.

Pentru oxiclorurarea benzenului în fază de vapori, pe catalizator compus din $CuCl_2$ și KCl pe γ-Al_2O_3 s-a stabilit o ecuație de viteză în termeni de presiunile parțiale ale benzenului (p_B) și oxigenului (p_{O_2}) [87]:

$$r = k p_B p_{O_2}^{0,5} \tag{1.33}$$

Dependența constantei de viteză de temperatură este ilustrată de următoarele valori:

k, mol/min·at$^{3/2}$	Temperatura, °C
$3{,}33 \cdot 10^{-3}$	270
$1{,}35 \cdot 10^{-3}$	250
$5{,}72 \cdot 10^{-4}$	230

Un studiu cinetic al oxiclorurării clorbenzenului [88] s-a bazat pe prezumția formării unui complex activat oxigen-monoclorbenzen care reacționează apoi cu clorul adsorbit format prin reacția Deacon, conform schemei de reacții:

$$1/2O_2 + S \rightleftharpoons O^*$$
$$C_6H_5Cl + S \rightleftharpoons C_6H_5Cl^*$$
$$C_6H_5Cl^* + O^* \rightleftharpoons C_6H_5ClO^* + S$$
$$2HCl + O^* + 2S \rightleftharpoons 2Cl^* + H_2O^*$$
$$C_6H_5Cl \cdot O^* + 2Cl^* \rightleftharpoons C_6H_4Cl_2^* + HCl + O^* + S$$
$$C_6H_4Cl_2^* \rightleftharpoons C_6H_4Cl_2 + S$$
$$H_2O^* \rightleftharpoons H_2O + S$$

în care S reprezintă centrele active libere de pe catalizator, iar $C_6H_5Cl \cdot O^*$ se referă la complexul intermediar monoclorbenzen-oxigen. Sistemul catalitic folosit este alcătuit din $CuCl_2 \cdot H_2O$ și LiCl pe suport de alumină activată, corespunzător unui conținut de 17,3% în greutate $CuCl_2 \cdot H_2O$ și 2,9% LiCl.

Analiza treptelor elementare ale procesului relevă faptul că rezistențele la transferul de masă intern și extern sînt neglijabile, treapta determinantă fiind reacția pe suprafață. Aceasta sugerează folosirea unei expresii de viteză de tip clasic Hougen—Watson:

$$r = \frac{k p_{CB} p_{O_2}^{1/2} - k' \dfrac{p_{DCB} p_{H_2O}}{p_{HCl}}}{\left[1 + K_2 p_{CB} + K_3 p_{O_2}^{1/2} + K_4 p_{H_2O} + \dfrac{K_5 p_{DCB} p_{H_2O}}{p_{HCl}} + K_6 \left(\dfrac{p_{HCl}^2 p_{O_2}^{1/2}}{p_{H_2O}}\right)^{1/2}\right]^2}$$

[moli DCB/h·cm^3] (1.34)

în care: k și k' sînt constante proporționale cu constantele vitezelor reacțiilor directă și, respectiv, inversă;

K_i—constanta de sorbție la echilibru pentru speciile i;
p_i—presiunile parțiale ale componenților i.

Testarea parametrilor prin metoda MPST (Modified Pattern Search Technique) a condus la simplificări, rezultînd în final o ecuație de forma :

$$r = \frac{0{,}609(p_{CB})\,(p_{O_2})^{1/2}}{[1+0{,}0454(p_{CB})+04413(p_{O_2})^{1/2}]^2} \qquad (1.35)$$

care a prezentat o bună concordanță cu datele experimentale. Rezultatele experimentale au putut fi corelate și printr-o ecuație de viteză de forma :

$$r=0{,}491(p_{CB})^{0{,}531}(p_{O_2})^{0{,}151}(p_{HCl})^{0{,}038} \qquad (1.36)$$

Ambele relații, (1.35) și (1.36), evidențiază o dependență marcantă a vitezei de reacție de presiunile parțiale ale oxigenului și monoclorbenzenului.

1.5.2. CINETICA BROMURĂRII

1.5.2.1. Bromurarea hidrocarburilor

Studiul bromurării benzenului și metil-benzenilor cu brom în mediu de acid acetic a evidențiat creșterea reactivității hidrocarburii cu creșterea numărului grupelor metil din nucleu. Astfel, după cum rezultă din compararea vitezelor relative de bromurare cuprinse în tabelul 1.20, benzenul este cel mai puțin reactiv, iar pentametilbenzenul cel mai reactiv.

Tabelul 1.20

Viteze relative de bromurare a metilbenzenilor

Compusul	Vitezele relative de bromurare
Benzen	1,00
Toluen	605
o-Xilen	$5{,}32\cdot10^3$
m-Xilen	$5{,}14\cdot10^5$
p-Xilen	$2{,}52\cdot10^3$
Hemimeliten	$1{,}67\cdot10^6$
Pseudocumen	$1{,}52\cdot10^6$
Mesitilen	$1{,}89\cdot10^8$
Isoduren	$0{,}42\cdot10^9$
Duren	$2{,}83\cdot10^6$
Pentametil-benzen	$0{,}81\cdot10^9$

Concluzia de mai sus este confirmată și de studiul bromurării *t*-butil-benzenului cu acid hipobromos în soluție apoasă de dioxan 50%, constanta de viteză obținută fiind de 12 ori mai mare decît cea a benzenului [28].

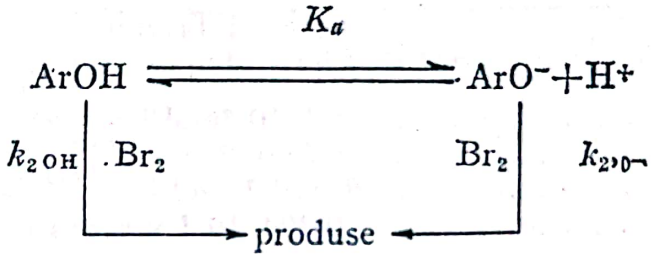
Bromurarea benzenului, în emulsie, cu o soluție apoasă de acid hipobromos și acid percloric urmează o cinetică de ordinul doi, avînd o energie de activare de $13{,}1\pm0{,}33$ kcal/mol [89]. Determinările efectuate pentru stabilirea treptei determinante de viteză au condus la concluzia că reacția este controlată cinetic, iar produsele de reacție, brombenzenul, dibrombenzenul și chiar benzenul sînt distribuite între faze aproape termodinamic. Preponderența vitezei de difuzie asupra vitezei de reacție ($k_1=0{,}268$ l·mol^{-1}·min^{-1}) este evidențiată de valoarea mare a expresiei

$$h_i\cdot a/k_1[A]_0 \geq 2\cdot10^6 \text{ (la 30°C)} \qquad (1.37)$$

în care : h_i reprezintă coeficientul de transfer de masă al speciei i în faza continuă ;
a—aria interfacială specifică a picăturilor (suprafață pe unitate de volum a suspensiei) ;
k_1—constanta vitezei de bromurare a benzenului la brombenzen în fază omogenă, l/mol·min ;
$[A_0]$—concentrația inițială a HBrO, mol/l.

1.5.2.2. Bromurarea fenolilor

Bromurarea fenolilor cu acid hipobromos în sistem bromură-bromat-acid percloric în mediu apos urmează o cinetică de ordinul doi [90—93]. Mecanismul de reacție postulat implică treptele de bromurare a fenolului nedisociat și, respectiv, a ionului fenolat :



Ecuația de viteză corespunzătoare are forma (1.38) care, cu introducerea constantei de echilibru a disocierii fenolului (K_a), devine (1.39).

$$-d[Br_2]/dt = k_{2\,OH}[Br_2][ArOH] + k_{2,O^-}[Br_2][ArO^-] \qquad (1,38)$$

$$-d[Br_2]/dt = [Br_2][ArOH](k_{2,OH} + k_{2,O^-}K_a/(K_a + [H^+]) \qquad (1.39)$$

Termenul din paranteza rotundă reprezintă constanta de viteză k. Pentru concentrații ale protonului mult mai mari decît constanta K_a, adică $[H^+] \gg K_a$, se poate scrie, deci :

$$k_2 = k_{2,OH} + k_{2,O^-}K_a/[H^+] \qquad (1.40)$$

Valorile k_2 pentru o serie de fenoli substituiți precum și ale constantelor $k_{2,OH}$ și k_{2,O^-}, calculate cu ajutorul ecuației (1.40), sînt incluse în tabelele 1.21 și 1.22 [90].

Tabelul 1.21.

Constante de viteză, k_2, $l \cdot mol^{-1}s^{-1}$, pentru reacția de bromurare a unor fenoli substituiți, în apă, la 20°C (concentrații inițiale : fenoli $2 \cdot 10^{-4}$ mol/l ; brom : 10^{-4} mol/l)

Substituentul	$k_2 \cdot 10^{-3}$ la concentrații ale $HClO_4$, M				
	0,80	0,61	0,42	0,225	0,08
CH_3	425	—	—	458	425
CH_3O	274	—	—	257	281
CH_3CO	2,26	—	—	3,13	4,52
CH_3SO_2	0,232	0,262	0,296	0,405	0,92
NO_2	—	—	0,368	0,623	1,59
Cl	3,30	3,52	4,03	4,38	—

Tabelul 1.22.

Constante de viteză, $k_{2,OH}$ și k_{2,O^-} ($l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$) pentru reacția de bromurare a unor fenoli substituiți în apă, la 20°C (concentrații inițiale: fenoli $2 \cdot 10^{-4}$, brom: 10^{-4} mol/l).

Substituentul	$k_{2,OH} \cdot 10^{-3}$	$k_{1,O^-} \cdot 10^{-9}$
CH_3	4,53	—
CH_3O	273	—
Cl	3,25	20,7
CH_3CO	2,50	17,2
CH_3SO_2	0,15	4,00
NO_2	0,11	1,61

Bromurarea fenolilor cu brom, în soluție de acid acetic, cu adaos de bromură de litiu și perclorat de litiu urmează, de asemenea, o cinetică de ordinul doi. Reactivitatea fenolilor este puternic influențată de natura mediului. Astfel, pentru bromurarea anisolului în acid acetic în prezența percloratului de litiu, valoarea constantei de viteză este de 34 $l \cdot mol^{-1}$ [94], în timp ce în apă este de $2,4 \cdot 10^6$ $l \cdot mol^{-1} \cdot min^{-1}$ [93].

Perbromura de brompiridiniu ($PiHBr_3$), agent de bromurare blînd și selectiv, a fost folosită pentru studiul cinetic al bromurării unor fenoli [95]. Vitezele de reacție găsite pentru diferiți fenoli sînt următoarele:

p-bromfenol . . . . . $8,3 \cdot 10^{-7}$ mol/l·s
p-clorfenol . . . . . $16,2 \cdot 10^{-7}$ mol/l·s
anisol . . . . . $199 \cdot 10^{-7}$ mol/l·s
p-cloranisol . . . . . $0,204 \cdot 10^{-7}$ mol/l·s

1.5.3. CINETICA IODURĂRII

1.5.3.1. Iodurarea hidrocarburilor

Studiul cineticii reacției de iodurare a benzenului și metil-benzenilor cu monoclorură de iod, în soluție de acid acetic, în prezența clorurii de zinc a evidențiat faptul că metilbenzenii sînt mult mai puțin reactivi față de halogenarea cu monoclorură de iod decît față de cea cu brom. De exemplu, constanta vitezei de halogenare pentru reacția mezitilenului cu brom și monoclorură de iod sînt 15,8, respectiv, 0,060 $mol^{-2} \cdot l^2 \cdot s^{-1}$ în soluții conținînd cantități similare de reactanți.

În tabelul 1.23 sînt prezentate vitezele relative de bromurare și iodurare ale unor metil-benzeni [30].

Se remarcă și în acest caz creșterea reactivității cu creșterea numărului grupelor metil din nucleu.

Tabelul 1.23

Viteze relative de halogenare a metilbenzenilor

Hidrocarbura aromatică	$k_{1ArH}/k_{1_{p\text{-xilen}}}$	
	Pentru bromurare	Pentru iodurare
Benzen	0,002	<0,001
Toluen	0,31	0,14
o-Xilen	2,3	1,3
m-Xilen	7,1	23
p-Xilen	1	1
Pseudocumen	13,3	75
Mezitilen	625	1 800
Duren	65	23
Isoduren	1 350	1 600
Pentametilbenzen	2 580	740

1.5.3.2. Iodurarea fenolilor

Iodurarea fenolilor urmează o cinetică de ordin unu față de fenol și fa-

ță de agentul de iodurare. Un studiu recent al reacției de iodurare a fenolilor stabilește următoarea ordine de reactivitate [96] : *m*-crezol > *p*-crezol ~ fenol > *m*-bromfenol ~ *m*-clorfenol > *p*-iodfenol > *p*-bromfenol ~*p*-clorfenol > *p*-nitrofenol.

Reactivitatea în diverși solvenți scade în ordinea apă > DMSO > acetonitril, ceea ce evidențiază desfășurarea unei reacții dipol-dipol.

Valorile constantelor de viteză pentru iodurarea unor fenoli în diverse condiții sînt cuprinse în tabelul 1.24.

Tabelul 1.24.

Constante de viteză pentru iodurarea unor fenoli (substrat=0,004 M ; I_2=0,004 M ; NaI=0,12 M ; KCl=0,01 M ; NaOH=0,005 M ; temp.=30°C).

Substrat	$10 \cdot k_2$(l·mol^{-1} min^{-1}) în		
	Apă	DMSO apos. 20%	Acetonitril apos. 20%
	*p*H=11,7		
Fenol	31,68	14,00	10,03
p-Crezol	32,61	21,59	9,00
p-Clorfenol	7,43	4,63	3,20
p-Bromfenol	8,17	4,80	2,44
p-Iodfenol	11,98	5,64	3,17
p-Nitrofenol	2,12	1,63	1,19
m-Clorfenol	20,17	13,13	6,48
m-Bromfenol	21,95	12,12	6,53
m-Crezol	78,01	50,45	21,41
	*p*H=6,85		
Fenol	5,20	5,02	1,116
p-Crezol	6,90	5,70	1,283
p-Clorfenol	0,60	0,45	0,135
p-Bromfenol	0,69	0,58	0,153
p-Iodfenol	1,16	1,08	0,228
p-Nitrofenol	0,07	0,06	0,045
m-Clorfenol	2,78	2,06	0,690
m-Bromfenol	3,00	2,27	0,631
m-Crezol	26,90	23,92	4,875

1.5.3.3. Iodurarea aminelor

Iodurarea aminelor aromatice cu iod se desfășoară în cîteva stadii, cu formarea unor compuși intermediari :

$$\text{Amină} + I_2 \rightleftharpoons \text{Amină} \cdot I_2$$

$$\text{Amină} \cdot I_2 \rightleftharpoons [\text{Amină} \cdot I]^+ I^-$$

$$[\text{Amină} \cdot I]^+ I^- \rightleftharpoons [\text{Amină} \cdot I]^+ I^-_3$$

Procesul de formare a complecșilor amine aromatice — iod este influențat de aciditatea mediului. Creșterea acidității

Tabelul 1.25.

Energii de activare pentru iodurarea unor amine aromatice cu iod, în *n*-heptan

Compusul	E_a, kcal/mol	
	Fără acid	Cu acid
m-Toluidină	4,1	7,2
Dimetilanilină	7,2	4,9
Anilină	7,7	4,1
p-Toluidină	9,1	4,8
Difenilamină	10,9	6,1
o-Toluidină	11,9	15,6

Scanned with OKEN Scanner

determină creșterea constantei de viteză [97,98] și scăderea energiei de activare (tabelul 1.25).

După cum se observă din tabelul 1.25, în cazul *m*-toluidinei energia de activare crește cu aciditatea.

1.6. TEHNOLOGII DE HALOGENARE

1.6.1. CLORURAREA BENZENULUI

1.6.1.1. Obținerea monoclorbenzenului

Clorurarea industrială a benzenului se realizează fie cu clor gazos, în fază lichidă sau în fază de vapori, fie cu acid clorhidric și oxigen (clorurare oxidativă.

Produsul principal de clorurare catalitică a benzenului este monoclorbenzenul, care reprezintă o materie primă importantă în industria organică de sinteză. Alături de acesta se formează *o*- și *p*-diclorbenzen, cu utilizări practice mai limitate, ceea ce face necesară găsirea condițiilor în care selectivitatea procesului să fie maximă.

În general, este imposibilă stabilirea unor condiții care să elimine complet posibilitatea formării policlorurilor, dar prin alegerea unor condiții adecvate se diminuează conținutul acestora în produsul brut. În acest scop, clorurarea se conduce la conversie mică a benzenului.

Întrucît densitatea masei de reacție crește cu gradul de clorurare de la valoarea 0,88 g/cm³ (densitatea benzenului), la o anumită valoare a densității, corespunde o anumită compoziție a masei de reacție (tabelul 1.26) [44]

Tabelul 1.26

Variația densității masei clorurate în funcție de compoziție, la clorurarea benzenului.

Densitatea, g/cm³	Benzen, % (*d* = 088)	Clorbenzen, % (*d* = 1,107)	*o*-Diclorbenzen, % (*d* = 1,305)	*p*-Diclorbenzen, % (*d* = 1,458)	Triclorbenzen, % (*d* = 1,446)
1,037	31	63	4	2	—
1,075	23	59	11,5	6,5	—
1,116	8	56	22	14	—
1,24	1	30	40	26	3

Controlul densității reprezintă un mijloc analitic rapid pentru urmărirea desfășurării procesului. După cum rezultă din tabelul 1.26, pentru atingerea conversiei optime a benzenului în monoclorbenzen trebuie întreruptă admisia clorului cînd densitatea masei de reacție atinge valoarea de 1,04 — 1,05 g/cm³.

Scanned with OKEN Scanner

Reactorul pentru clorurarea benzenului în fază lichidă este, în esență, un aparat de tip coloană, cu umplutură de inele ceramice și inele de oțel (fig. 1.17.). Prin interacțiunea clorului cu acestea din urmă se formează clorura ferică, care catalizează procesul.

Clorul și benzenul se introduc pe la partea inferioară a coloanei. Amestecul gazos format — vapori de benzen, clorbenzen, acid clorhidric—se îndepărtează prin ștuțul *2* de la partea superioară. Căldura degajată din reacție se consumă pentru fierberea și evaporarea parțială a benzenului. Benzenul nereacționat se separă din gazele de ieșire și se reîntoarce în proces. Lichidul clorurat iese din aparat prin ștuțul *4*, se neutralizează cu hidroxid de sodiu, carbonat de sodiu sau lapte de var, se spală cu apă și soluție de hidroxid de sodiu.

Produsul brut se supune distilării pentru separarea benzenului și a clorbenzenului.

Procesul de clorurare catalitică trebuie condus în condiții anhidre deoarece urmele de apă descompun catalizatorul și favorizează acțiunea corozivă a acidului clorhidric format în reacție. Anhidrizarea reactanților se realizează prin uscarea benzenului pe clorură de calciu sau hidroxid de sodiu și a clorului prin barbotare în acid sulfuric concentrat.

O instalație pentru uscarea benzenului este prezentată în figura 1.18 [99].

Din rezervorul *1* benzenul este trimis cu pompa *2* la preîncălzitorul *3* apoi, prin vasul de presiune *5* la coloana de distilare *7*. Debitul de benzen este reglat în funcție de temperatura de la vîrful coloanei de către ventilul de reglare *6*. Din coloană iese un amestec azeotrop de benzen și apă, împreună cu un exces de vapori de benzen care este condensat în condensatorul *10*. Condensatul este trecut în vasul de separare *9*, de unde stratul de benzen trece în rezervorul de benzen, iar stratul apos se evacuează la canal.

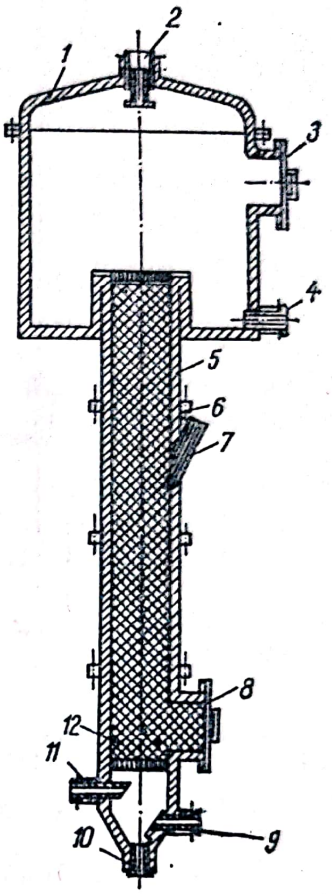


Fig. 1.17. Reactor pentru clorurarea continuă a benzenului :

1 — partea superioară a reactorului ; *2* — racord ieșire amestec gazos ; *3* — gură de încărcare umplutură ; *4* — racord ieșire produs clorurat ; *5* — coloană ; *6* — umplutură ; *7* — teacă termometru ; *8* — gură descărcare umplutură ; *9* — racord alimentare benzen ; *10* — racord de golire și curățire ; *11* — racord alimentare clor ; *12* — grătar pentru umplutură.

Din blazul *8* benzenul trece prin intermediul preîncălzitorului *3* la uscătorul cu clorură de calciu, pentru reducerea conținutului de umiditate pînă la 0,005—0,001% și, de aici, la clorurare.

Clorbenzenul se poate obține prin procedee continui sau discontinui. Întrucît procedeele continui oferă avantajul unor cantități reduse de policloruri, acestea sînt cele mai răspîndite. Schema de principiu a unei instalații de clorurare continuă a benzenului, în fază lichidă, este prezentată în figura 1.19.

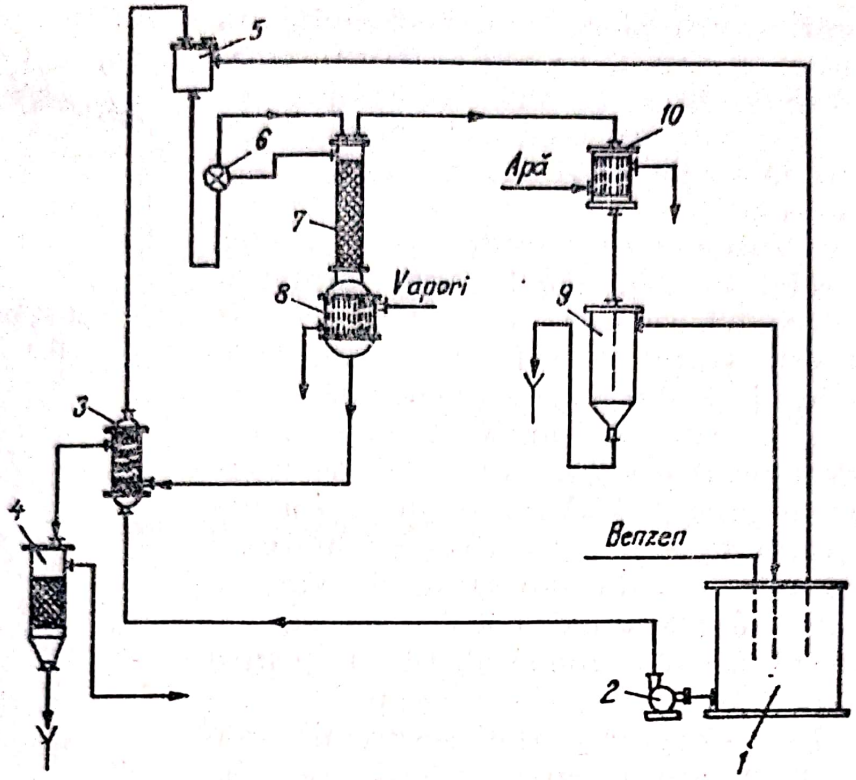


Fig. 1.18. Schema unei instalații pentru uscarea benzenului :

1 — rezervor benzen ; *2* — pompă ; *3* — preîncălzitor ; *4* — uscător cu $CaCl_2$; *5* — vas de presiune ; *6* — ventil de reglare a debitului de benzen ; *7* — coloană de rectificare ; *8* — blaz de distilare ; *9* — vas de separare ; *10* — condensator cu reflux.

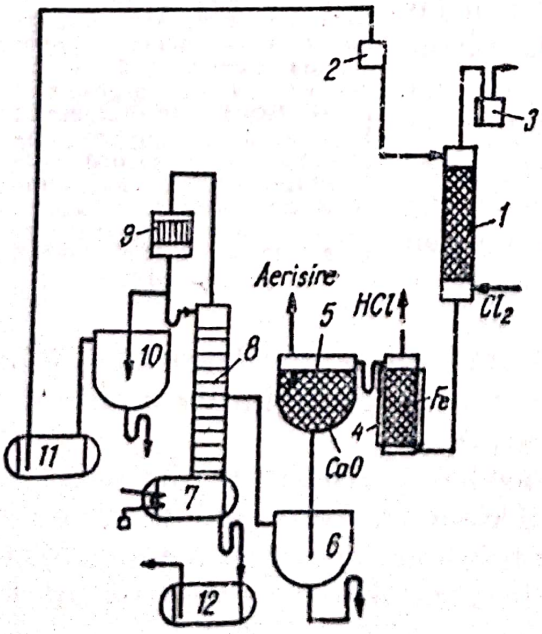


Fig. 1.19. Instalație de clorurare continuă a benzenului în fază lichidă :

1 — coloană de absorbție ; *2* — vas măsură benzen ; *3* — vas de siguranță ; *4* — clorurator ; *5* — vas de neutralizare ; *6* — separator ; *7* — blaz de distilare ; *8* — coloană distilare ; *9* — condensator ; *10* — separator ; *11* — rezervor pentru benzen ; *12* — rezervor pentru clorbenzen brut.

Scanned with OKEN Scanner

În coloana de absorbție cu umplutură de inele Rashig, se introduc în contracurent benzenul (pe la partea superioară) și clorul (pe la partea inferioară) pînă la saturarea benzenului. Benzenul saturat cu clor intră în reactorul de clorurare *4*, umplut cu șpan de fier și prevăzut cu manta de răcire. Acidul clorhidric degajat se elimină pe la partea superioară a cloruratorului, trecînd la un sistem de reținere a benzenului antrenat și apoi la absorbție în apă.

Masa clorurată formată din clorbenzen, benzen nereacționat, policloruri, clorură ferică și acid clorhidric dizolvat trece la neutralizare în vasul *5*, care conține oxid de calciu. Masa neutralizată se separă în decantorul *6*, depunîndu-se $Fe(OH)_3$, $Ca(OH)_2$ și soluția de $CaCl_2$, care se elimină pe la partea inferioară. Stratul superior se trece la coloana de distilare încălzită cu abur prin serpentine.

Vaporii de benzen trec în condensatorul *9*, iar condensatul trece în separatorul *10*, unde se separă benzenul de apa antrenată. Benzenul astfel recuperat se depozitează în rezervorul *11*, de unde reintră în proces prin vasul de măsură *2*.

Clorbenzenul brut, care mai conține o mică cantitate de benzen și policloruri, trece din blazul *7* în rezervorul *12* și, de aici, la distilare, în vederea obținerii clorbenzenului pur.

Într-o altă variantă de clorurare reactorul cu manta este înlocuit cu reactorul de tipul prezentat în figura 1.17, unde căldura de reacție este eliminată prin evaporarea benzenului în exces. În acest caz reacția de clorurare are loc la reflux.

1.6.1.2. Obținerea hexaclorbenzenului

Benzenul se poate clorura la hexaclorbenzen necatalitic, în fază de vapori, la temperaturi ridicate (fig. 1.20) [100].

Din rezervorul *1* benzenul trece în evaporatorul *2*, iar vaporii formați se amestecă cu clor (linia *a*), diluant (azot)—linia *b* și gaze de recirculare (linia *c*) în camera de amestec *3*. Amestecul gazos, conținînd 20—25 moli clor și 20—25 moli azot la un mol benzen, trece în reactorul tubular *4*. Temperatura în reactor se menține la 650—750°C. Timpul de contact este de 0,25—0,4s. Produsele de reacție, hexaclorbenzen și acid clorhidric în amestec cu clor și benzen nereacționat trec în coloana de absorbție *5*, unde curentul de gaze este spălat în contracurent cu benzen lichid (linia *d*).

Pe la partea superioară a coloanei *5* ies gazele care conțin acid clorhidric, clor și azot, trecînd în coloana *6*, unde se separă o mare parte din acidul clorhidric. Reziduul din coloana *6* iese din sistem prin linia *e* sau se recirculă prin linia *c*. Amestecul de hexaclorbenzen și benzen din coloana de absorbție *5* trece la centrifuga *7*, unde se separă cristalii de hexaclorbenzen. Cristalii filtrați se spală cu benzen, după care trec la uscare în uscătorul *8*, iar apoi la depozitare. Benzenul de la spălare se colectează (linia *f*) sau se recirculă prin liniile *g* și *h*. O parte din benzen se folosește ca solvent (linia *d*) pentru spălarea coloanei *5*.

Scanned with OKEN Scanner

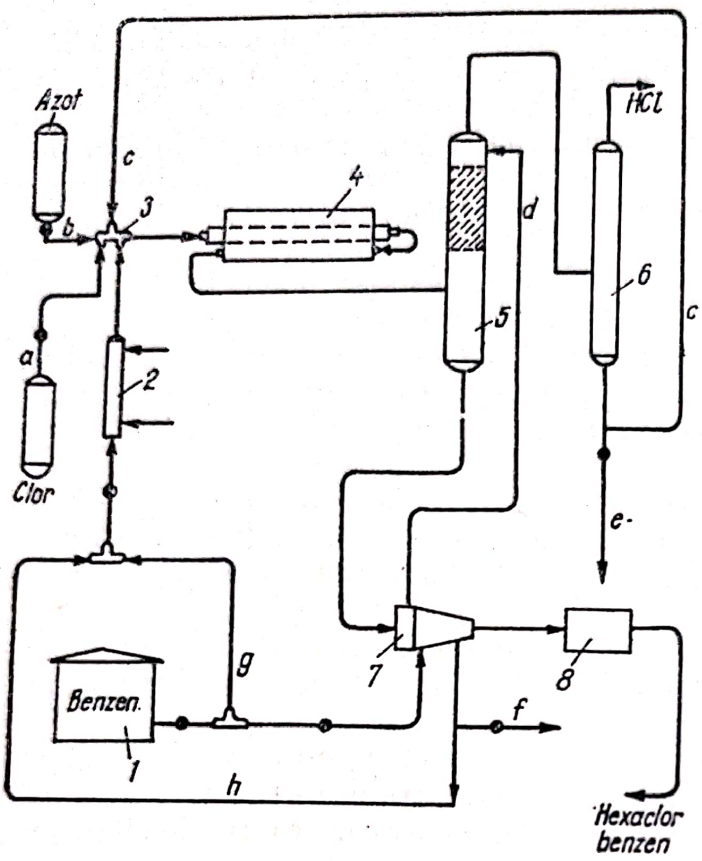


Fig. 1.20. Instalație de clorurare a benzenului la hexaclorbenzen.

1.6.2. CLORURAREA TOLUENULUI

Dintre derivații clorurați în nucleu ai toluenului cei mai importanți sînt 2- și 4-clor-toluenii. Pentru clorurarea în nucleu se folosește aceeași aparatură ca în cazul clorurării benzenului. Cel mai activ catalizator este $SbCl_3$, care se ia în proporție de 0,23% față de greutatea toluenului. Se formează un amestec de izomeri orto- și para-clorurați, în care predomină izomerul para (52%). Amestecul de izomeri se separă prin distilare, urmat de separarea izomerilor para prin înghețare.

Clorurarea în catenă laterală se conduce în absența totală a catalizatorilor, reactorul fiind construit din oțel emailat, ceramică sau acoperit cu plumb foarte pur (lipsit de fier, stibiu, aluminiu, staniu, cupru, arsen).

Întrucît sînt posibile reacțiile consecutive de obținere a clorurii de benzil, clorurii de benziliden și feniltriclormetanului trebuie respectate condițiile specifice obținerii produsului principal dorit.

Astfel, pentru obținerea clorurii de benzil se efectuează clorurarea toluenului timp de 24 ore, la temperatura de 120—125°C, pînă la o densitate a masei de reacție cuprinsă între 1,048—1,060 g/cm³. Clorura de benzil se separă prin distilare fracționată la vid. Toluenul recuperat se reintroduce în proces.

Prelungind timpul de clorurare pînă la 72 ore, la 135°C, și oprind clorurarea la o densitate de 1,286—1,32 g/cm³, se obține un amestec care

conține numai clorură de benziliden și feniltriclormetan (raport 2/1 în greutate). În acest caz amestecul obținut se utilizează direct la obținerea benzaldehidei și acidului benzoic.

Feniltriclormetanul se obține prin clorurarea avansată a toluenului, timp de 100—200 ore la 140—150°C, pînă la o densitate a masei de reacție de 1,380 g/cm³. Amestecul de reacție conține, alături de produsul principal, o serie de compuși cu structură nedeterminată, solizi, cu punct de fierbere ridicat. Feniltriclormetanul brut poate fi trimis ca atare la hidroliză pentru obținerea acidului benzoic sau clorurii de benzoil sau se purifică prin distilare în vid.

În figura 1.21. se prezintă schema unei instalații de clorurare a toluenului în catena laterală.

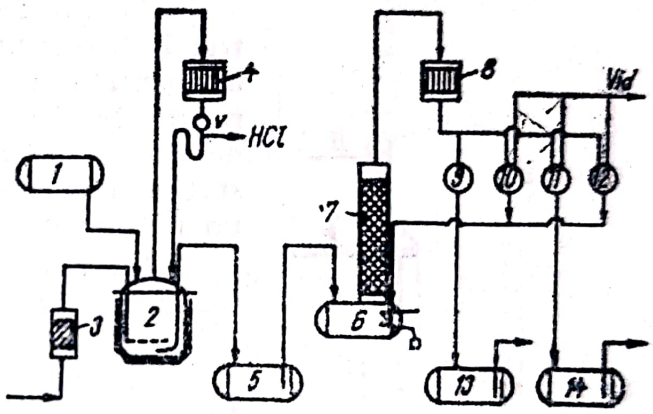


Fig. 1.21. Instalație de clorurare a toluenului în catena laterală :

1 — rezervor pentru toluen ; — reactor de clorurare ; *3* — filtru cu cărbune ; *4* — condensator de reflux ; *5* — rezervor masă clorurată ; *6* — blaz de distilare ; *7* — coloană cu umplutură ; *8* — condensator ; *9* — *12* — vase de recepție ; *13* — rezervor toluen recuperat ; *14* — rezervor clorură de benzil pură ; *V* — vizor .

Toluenul distilat în prealabil, pentru separarea eventualelor urme de conmpuși care ar putea cataliza clorurarea în nucleu, se depozitează în rezervorul *1*. În reactorul de clorurare *2*, prevăzut cu manta de încălzire, se alimentează toluenul și clorul, acesta din urmă trecut în prealabil prin filtrul cu cărbune activ *3*. Admisia clorului se face printr-un barbotor din material ceramic, cu o astfel de viteză încît să se realizeze totodată și agitarea masei de reacție. Clorurarea începe la 110°C, după care temperatura se ridică pentru menținerea amestecului la reflux. Acidul clorhidric degajat se trimite la absorbție. Gradul de clorurare a toluenului se urmărește prin măsurarea densității. Produsul brut se sifonează în rezervorul *8*, de unde se trimite la prelucrare. Dacă produsul principal al reacției este clorura de benzil, produsul brut este trimis la distilare sub vid (aparatele *6—14*) ; toluenul nereacționat se separă prin distilare la presiune atmosferică și se recepționează în vasul *9*, trimițîndu-se apoi în vasul *13*, de unde se reîntoarce în proces.

Fracțiunile culese în vasele de recepție *10—12* se reîntorc în blazul de distilare *6*, iar prin vasul de recepție *11* se culege și se depozitează clorură de benzil pură în rezervorul *14*. În blazul *6* rămîne un amestec de clorură de benziliden și feniltriclormetan, care se trimite la prelucrarea prin hidroliză pentru obținerea benzaldehidei și acidului benzoic.

Scanned with OKEN Scanner

Clorurarea toluenului în catena laterală se poate realiza și prin procedee continui, în fază lichidă sau în fază de vapori, care conduc la obținerea cu randament mai ridicat a clorurii de benzil. Reactorul de clorurare continuă în fază lichidă este de tip coloană cu umplutură de inele Rashig, în care admisia reactanților se face pe la partea inferioară, iar evacuarea abgazelor și a lichidului clorurat pe la partea superioară.

1.6.3. CLORURAREA FENOLULUI

Clorurarea fenolului cu clor gazos se poate efectua continuu sau discontinuu, în reactoare tip coloană sau multitubulare.

În figura 1.22 este prezentată schița unui reactor tip coloană pentru clorurarea fenolului la 2, 4-diclorfenol [62].

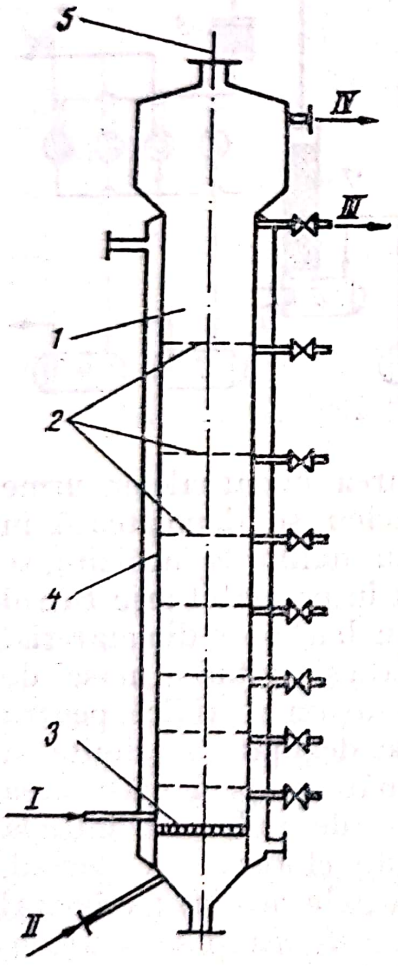


Fig. 1.22. Reactor tip coloană pentru clorurarea fenolului :
1 — corpul reactorului ;
2 — talere perforate ;
3 — disc poros ;
4 — manta ; *5* — termocuplu.
Racorduri : *I* — intrare fenol ; *II* — admisie clor ;
III — ieșire diclorfenol ;
IV — ieșire abgaze.

Aparatul este o coloană verticală, împărțită în 8 secțiuni prin talere perforate. Regimul de lucru al reactorului este următorul: temperatura în reactor 75—90°C, temperatura fenolului la intrare în reactor 60°C, timpul de staționare a masei de reacție 11 min Se atinge un randament în 2, 4-diclorfenol de 90—92%.

Clorurarea fenolului în sistem discontinuu se realizează conform schemei prezentate în figura 1.23.

Reactoru de clorurare *3* se încarcă cu fenol din rezervorul *1*, prin intermediul pompei *2*. Clorul gazos din vasul tampon *4* se introduce pe la baza coloanei printr-un barbotor, debitul fiind reglat automat. După încărcarea coloanei cu fenol se pornește recircularea fenolului cu pompa *6*, prin răcitorul *5*, și se începe admisia clorului. Reacția este puternic exotermă ; preluarea căldurii de reacție se face atît prin intermediul mantalei coloanei (prin care circulă apă de răcire) cît și prin recircularea masei de reacție prin schimbătorul de căldură *5*.

După 4—5 ore de la începerea clorurării se iau probe pentru verificarea modificării densității și, implicit, a gradului de clorurare, în timp. După atingerea densității prescrise (d_4^{50}=1,39—1,40 g/cm³) se oprește alimentarea cu clor. Descărcarea coloanei se face în vasul *7* (rezervor produs clorurat) cu ajutorul pompei *6*.

Acidul clorhidric gazos rezultat în proces iese pe la partea superioară a coloanei, antrenînd mici cantități de fenol și diclorfenol. Acestea sînt reținute în coloana de defenolare

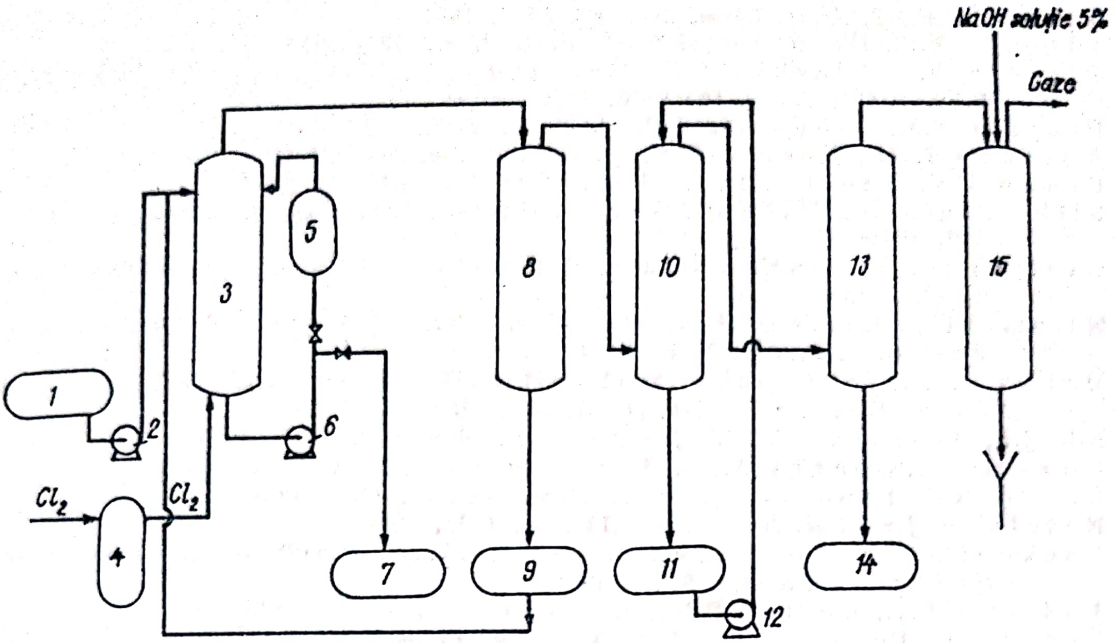


Fig. 1.23. Instalație discontinuă pentru clorurarea fenolului.

8, umplută cu inele ceramice. Coloana se golește periodic, produșii fenolici fiind colectați în vasul *9*, de unde sînt recirculați în proces. Acidul clorhidric gazos care părăsește coloana *8* trece la absorbție în apă în coloana *10*, confecționată din igurit. Soluția de acid clorhidric este colectată în vasul *11* și recirculată cu pompa *12* prin concentrare, pînă la atingerea concentrației de 28—30%. Gazele neabsorbite în coloana *10* intră în coloana *13*, cu umplutură de inele ceramice stropită cu apă. Soluția de acid clorhidric diluat rezultată este depozitată în rezervorul *14*, de unde poate fi recirculată în vederea concentrării.

Gazele neabsorbite în coloana *13*, care conțin urme de clor și acid clorhidric, se neutralizează în coloana *15* cu soluție diluată de hidroxid de sodiu, care este recirculată pînă la epuizare și apoi canalizată. Gazele spălate sînt evacuate în atmosferă.

BIBLIOGRAFIE

1. Sanielevici H., Floru L., *Sinteza intermediarilor aromatici și a coloranților*, Ed. didactică și pedagogică, București, 1971
2. Belohlav L.R., McBee E.T., *Ind. Eng. Chem.*, 51 (9), p. II-a 1102, 1959
3. Groggins P.H., *Unit Processes in Organic Synthesis*, McGraw Hill, 1958
4. Lupușor Gh., *Curs de chimia și tehnologia coloranților organici* Litografia I.P. Iași, 1974
5. Isikawa N., *Express Informatia, Prom. Org. Sintez.*, 37, 1, 1967
6. Coe P.L., Habib R.M., Tatlow J.C., *J. Fluor. Chem.*, 5 (1), 19, 1975. *Express Informatia. Prom. Org. Sintez.*, 10, 11, 1975
7. Tullock C.W., Carboni R.A., *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 5107, 1960
8. Smith W.C., *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 6 176, 1960
9. Rosenberg S.D., Patent englez Nr. 826619/1960
10. Bergman E.D., Berkovic S., Ikan R., *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 6037, 1956

Scanned with OKEN Scanner

55. Zetkin V.I., Djagatpanian R.V., Zaharov E.V., *J. Prikl. Him.*, **38**, (107) 2379, 1965.
56. Salahov M.S., Guseinov M.M., Cialabiev C.A., Abdulaev D.K., *Neftehimia*, **14** (3), 471, 1974.
57. Salahov M.S., Guseinov M.M. Cialabiev C.A., Abdulaev D.K., *Neftehimia*, 15 (4), 601, 1975.
58. Battenberg K., *Chem. Ztg.*, **96** (2), 84, 1972.
59. Watson W.D., *J. Org. Chem.*, **39**, 1160, 1974.
60. Yoshiaki F., Satoru N., *Chem. and Ind.*, **15**, 649, 1976.
61. Drimuș I., Spiliadis A., Stoica R., *Procese fundamentale în industria organică de sinteză*, Ed. Tehnică, București, 1962.
62. Simionov V.D., Ivanov V.I., Abramovici R.I., *Him. Prom.*, **6**, 417, 1969.
63. Calderbank P.H., Moo Young M.B., *Chem. Eng. Sci.*, **16**, 39, 1961.
64. Teramoto M., Fujita S., Kataoka M., Hashimoto K., Nagata S., *J. Chem. Eng. Japan.*, 3 (1), 79, 1970.
65. Pancenkov G.M., Zetkin V.I., Kolesnikov I.M., Zaharov E.V., *Him. Prom.*, 2, 100, 1966.
66. Karapetianț M.H., *Himiceskaia termodinamica*, Goshimizdat, Moskva 1953,.
67. Kolesnikov I.M., Pancenkov G.M., *Neftehimia*, **1**, 48, 1962.
68. Perry R.H., Chilton C.H., *Chemical Engineer's Handbook*, McGraw Hill Chemical Engineering Series, 1973.
69. Nenițescu C.D., *Manualul Inginerului Chimist*, Ed. Tehnică, București, 1952.
70. Masi J.F., Scott R.B., *J. Res of the NBS A, Physics and Chem.*, **79A**, 5, 619, 1975.
71. Johnson W.H., Prosen E.J., *Idem.*, **78A**, 683, 1974.
72. Johnson W.H., Prosen E.J., *Idem.*, **79A**, 3, 481, 1975.
73. Solomonov A.B., Gherțen P.P., Ketov A.N., *J. Prikl. Him.*, **6**, 1418, 1969.
74. Lupușor Gh., Merică E., Gorea C., Gorduza V., *Ingineria sintezei intermediarilor aromatici*, vol. I, Ed. Tehnică, București, 1977.
75. Krivonos F.F., *J. Prikl. Him.*, **31**, 500, 1958.
76. Prohorov V.A., Zaharov E.V., Zetkin V.I., Rorum R.F., Murașova O.P., *Him. Prom.*, 4, 265, 1971.
77. Venkataraman K., *The Chemistry of Synthetic Dyes*, III, AcademicPress, 1970
78. Zubarev S.V., Zaharenkova V.I., Sobolev A.S., Kalujskaia I.M. *Him. Prom.*, 7, 569, 1965.
79. Zubarev S.V., Zaharenkova V.I., Sobolev A.S., Samatov A.G., *Him. Prom.*, 7, 504, 1967.
80. Nakao K., Hashimoto K., Otaki T., *J. Chem. Ind. Japan.*, 5,(3), 264, 1972
81. Zubarev S.V., Lukașenko V.M., Igașev A.D., Gavrilov A.D., *Him. Prom.*, 7, 507, 1973.
82. Hine J., *Psyhical Organic Chemistry*, McGraw Hill, New York, 1962.
83. Badea F., *Mecanisme de reacție în chimia organică*, Ed. științifică București, 1973.
84. Bezobrazov I.M., Molcianov A.V., Gar V.A., *Ghexahloran*, Goshimizdat Moskva, 1958.
85. Kosorotov V.I., Stuli B.I., Kovali V.V., Kolesnicenko A.F., Djagatvanian R.V., Reznicenko I.Z., *Him. Prom.*, 174, 1975.
86. Halwagi M., Sawi M., *Chem. Ind.*, **105** (8), 1226, 1972.
87. Blanko R., Hermana E., Blanko J., *Izv. Otd. Him. Nauki Blg.*, AN, **6** (2) 321, 1973.
88. Altuglu S., Roberts W.R., *Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop.*, 12(2), 160, 1973
89. Gallily I., Schmidt G.M.J., Bernstein E., *Chem. Eng. Sci.*, 22 (1), 35, 1967.
90. Kulic I., Vecera M., *Collect. Czechoslov. Chem. Commun.*, 39, (1) 171, 1974.
91. Burges E., Lathane J.L., *J. Chem. Educ.*, **46**, 370, 1969.
92. Bell R.P., Spencer T.J., *J. Chem. Soc.*, 1156, 1959.
93. Bell R.P., Rawlinson D.J., *J. Chem. Soc.*, **63**, 1961.
94. de la Mare P.B.D., Dusuqui O.M.H., Tillet J.G., Zeltner M., *J. Chem. Soc.*, 5306, 1964.

Scanned with OKEN Scanner

2. NITRAREA

2.1. ASPECTE GENERALE

Prin procesul de nitrare se introduc în molecula compusului organic una sau mai multe grupe nitrice. Importanța deosebită a nitrării rezidă în numeroasele și variatele utilizări ale derivaților nitrici, intermediari valoroși pentru diferitele ramuri ale industriei chimice.

Nitrobenzenul, intermediar de mare tonaj, se folosește cu precădere pentru obținerea anilinei. De asemenea, se utilizează pentru obținerea altor intermediari pentru industria de sinteză fină, precum și ca solvent.

Derivații nitrici ai toluenului își găsesc aplicații în sinteze de produse farmaceutice și coloranți. Trinitrotoluenul este un exploziv puternic.

Nitroclorbenzenii conduc, prin reacții de condensare, la intermediari pentru diverse clase de coloranți [1—5].

Unii derivați nitrici ai fenolilor (dinitro-*o*-crezolul, dibutoxul), cu acțiune insecticidă și ierbicidă, sînt utilizați pe scară largă pentru protecția chimică a plantelor.

Prin nitrarea *p*-cimenului se obține ca produs principal 2-nitro-*p*-cimenul, intermediar important în sinteza carvacrolului [6].

Derivații nitrici ai naftalinei și antrachinonei constituie intermediari pentru industria coloranților.

În obținerea produselor cosmetice, moscurile nitrice (musk xilen, musk ambrette, musk cetonă, musk tibetin) înlocuiesc cu succes moscul natural.

2.2. AGENȚI DE NITRARE. CATALIZATORI

Principalii agenți și catalizatori de nitrare sînt prezentați în tabelul 2.1.

Cel mai important agent de nitrare pentru procesele industriale este acidul azotic, singur sau în amestec cu acidul sulfuric (amestec sulfonitric), anhidridă acetică sau acid acetic glacial.

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 2.1.

Agenți și catalizatori de nitrare

Compusul supus nitrării	Agentul de nitrare	Catalizatorul	Produsul de reacție	Bibliografie
Benzen	Amestec sulfonitric	—	Nitrobenzen	7—9
Benzen	Nitrat de metil în soluție de nitrometan	BF_3	Nitrobenzen	10
Benzen	Săruri de nitroniu	—	Nitrobenzen	11—12
Benzen	Nitroglicerină	H_2SO_4	Nitrobenzen	13
Toluen	Amestec sulfonitric	—	Mononitrotolueni	14—16
Toluen	Nitrat de acetil		Mononitrotolueni, fenilnitrometan	17—19
Toluen	$BF_3—N_2O_3$	—	*o*-Nitrotoluen	20
Toluen	HNO_3	Acizi sulfonici aromatici pe suport	*o*- și *p*-Nitrotolueni	21—23
Toluen	HNO_3	Acid trifluormetan-sulfonic	Mononitrotolueni	24
Xilen	Amestec sulfonitric	—	Mononitroderivați	23, 25—27
p-Cimen	Amestec sulfonitric		2-Nitro-*p*-cimen	6
Mezitilen	HNO_3 anh. în CCl_4	—	Derivatul mononitric	28
Tetra- și pentametilbenzeni	Nitrat de metil în nitrometan	BF_3	Derivați mononitrici	29
Pentametil-benzeni	HNO_3 fumans în cloroform	—	Derivați monotrici	30
Hexametilbenzen	HNO_3 fumans	—	Dinitroprehniten	31
Clorbenzen	Amestec sulfonitric	—	Nitroclorbenzen	32—33
Clorbenzen	Azotat de titan (IV)	—	Nitroclorbenzen	34
1-Clor-2,3-dimetilbenzen	HNO_3 în anhidridă acetică	—	Derivați 1-, 4-, 5- și 6-mononitrici	35
m-Dinitrobenzen	Tetrafluoroborat de nitroniu în FSO_3H	—	1,3,5-Trinitrobenzen	36
Naftalină	HNO_3	Acid polifosforic	Dinitro- și trinitronaftaline	37
2-Metilnaftalină	Amestec sulfonitric	—	1-Nitro-2-metilnaftalină	38
Fluoren	HNO_3	Acid polifosforic	2,5- și 2,7-Dinitrofluoren	37
Antrachinonă	Amestec sulfonitric	—	1-Nitro-antrachinonă	39—40
Antrachinonă	HNO_3 conc.	—	1-Nitro-antrachinonă	41
Antrachinonă	Nitramine	H_2SO_4	1,5-Dinitroantrachinănă	42
Dimetilantrachinone	Amestec sulfonitric	—	Derivați mono- și dinitrici	43
Anilină	HNO_3 fumans	Metavanadat de amoniu	*p*-Nitroanilină ; 2,4-dinitroanilină ; nitrozobenzen	44—45
2,4,6-Trinitro-anilină	Amestec sulfonitric	—	N-Nitro-2,4,6-trinitro-anilină	46
m- și *p*-crezoli	HNO_2 și HNO_3	—	*p*-Nitro-*m*-crezol	47
Anisol Acetofenonă	Azotat de uree	Acid polifosforic	2,4,-Dinitro-anisol *m*-Nitroacetofenonă	48
Anisol Acetofenonă	Azotat de uree	H_2SO_4	2,4-Dinitro-anisol *m*-Nitroacetofenonă	49
Alchilbenzeni	HNO_3 în anhidridă acetică	—	Derivați mono- și dinitrici	50

S-a arătat anterior [51] că nitrarea compușilor aromatici implică atacul prin ionii nitroniu, NO_2^+. Teoria ionului nitroniu a fost amplu discutată de către Hughes, Ingold, Reed și colaboratorii [52]. Mecanismul nitrării cu acid azotic și acid sulfuric, în prezența unor mici cantități de apă corespunde reacțiilor :

$$HNO_3 + H_2SO_4 \rightleftharpoons H_2NO_3^+ + HSO_4^- \quad (1)$$

$$H_2NO_3^+ \rightleftharpoons NO_2^+ + H_2O \quad (2)$$

$$H_2O + H_2SO_4 \rightleftharpoons H_3O^+ + HSO_4^- \quad (3)$$

$$ArH + NO_2^+ \rightarrow [ArH^+NO_2] \rightarrow ArNO_2 + H^+ \quad (4)$$

$$H^+ + HSO_4^- \rightleftharpoons H_2SO_4 \quad (5)$$

În afara acidului sulfuric, diferiți alți acizi tari, ca acidul percloric, acidul fluorhidric, acidul selenic, rășini schimbătoare de ioni acide, trifluorura de bor sînt capabile de a produce ioni nitroniu.

Acidul sulfuric din amestecul nitrant trebuie să fie în cantitate suficientă pentru generarea ionilor nitroniu.

Apa eliberată în reacție diluează amestecul nitrant și micșorează viteza de reacție. Limita de concentrație a acidului sulfuric, la care nitrarea, practic, încetează se numește *capacitate de deshidratare* (*CD*). Capacitatea de deshidratare finală (CD_f) se exprimă prin raportul dintre cantitatea de acid sulfuric și cantitatea de apă aflate în amestecul nitrant la sfîrșitul reacției :

$$CD_f = \frac{S}{A_i + A_r} \quad (2.1)$$

în care : S reprezintă cantitatea de H_2SO_4 ;

A_i—cantitatea de apă inițială ;

A_r—cantitatea de apă rezultată din reacție.

Deși empirică, mărimea *CD* se folosește încă pe scară largă în industrie, deoarece acizii cu aceeași valoare au aceeași comportare la nitrare. Pentru fiecare substanță organică există o anumită concentrație limită a acidului sulfuric sub care nitrarea încetează. De asemenea, compoziția amestecului nitrat (HNO_3, H_2SO_4, H_2O) este determinată de natura substratului.

Cînd se urmărește introducerea unei singure grupe nitrice în nucleul aromatic, cantitatea de acid azotic este cea stoichiometrică sau chiar ceva mai mică. Pentru nitrările mai dificile și pentru obținerea polinitroderivaților se ia un exces de 10—20% față de stoichiometrie. Se citează, de asemenea, folosirea unui amestec de SO_3 pur și HNO_3 [53].

Viteza de nitrare cu acid azotic în acid sulfuric în exces sau oleum de diferite concentrații este minimă în acid sulfuric de 100%. Cu scăderea concentrației acidului sulfuric sub 90—95% viteza de nitrare crește de cîteva ori, atingînd un maxim la o anumită concentrație, ce depinde de natura substratului ; descreșterea ulterioară a concentrației acidului sulfuric are ca rezultat scăderea vitezei de reacție. O explicație a acestui

fapt pare a fi scăderea constantei dielectrice a mediului prin adăugarea apei. Întrucît formarea produsului de adiție a ionului nitroniu la nucleul aromatic depinde de distribuția sarcinii în nucleu, viteza de nitrare ar trebui să crească cu scăderea constantei dielectrice, conform teoriei generale a efectului solventului asupra vitezei de reacție. Pe un domeniu de concentrații, această creștere a vitezei produce un efect mai mare decît scăderea concentrației cationului nitroniu cauzată de diluție [54, 55].

Cu amestec sulfonitric se nitrează hidrocarburile aromatice (benzen toluen, xilen, naftalină, bifenil, carbozol) sau derivații substituiți ai acestora care sînt dezactivați de către substituenții preexistenți. Astfel, nitrarea clorbenzenului se efectuează în condiții mai energice decît nitrarea benzenului, datorită acțiunii dezactivante a clorului.

Compușii cu reactivitate ridicată, cum sînt fenolii și eterii acestora, se nitrează cu ușurință cu acid azotic diluat, în solvenți organici, de exemplu în anhidridă acetică [50]. În anumite cazuri, pentru desfășurarea reacției este necesară prezența oxizilor de azot în acidul azotic [56].

Într-un brevet recent se descrie nitrarea unor compuși aromatici (C_6—C_{20}), cu și fără substituenți (benzen, toluen, xileni, fenol, naftalină, derivați de anilină), cu acid azotic în soluție apoasă 50—95%, în prezența unei membrane polimere, inertă față de reactanți (de exemplu fluorpolimeri) [57]. Membrana permite contactul între compusul aromatic și acidul azotic.

Prin interacțiunea acidului azotic anhidru cu acidul trifluormetan sulfonic

$$2CF_3SO_3H + HNO_3 \rightarrow NO_2^+CF_3SO_3 + H_3O^+CF_3SO_3^-$$

se obține un amestec de trifluormetan-sulfonat de nitroniu și trifluor-metan sulfonat de hidroniu. Această reacție se poate efectua în diverși solvenți ca: CH_2Cl_2, CCl_4, H_2SO_4 sau în exces de acid trifluormetan sulfonic.

Trifluormetansulfonatul de nitroniu rezultat este un agent de nitrare foarte eficient.

Nitrarea compușilor aromatici cu acest agent se poate conduce în mediu de solvent (CH_2Cl_2, CCl_4, $CFCl_3$, CF_2Cl_2, pentan), în intervalul de temperatură —110 — +30°C. Rezultatele obținute la nitrarea toluenului sînt cuprinse în tabelul 2.2 [24].

Tabelul 2.2.

Nitrarea toluenului cu trifluormetan sulfonat de nitroniu

Raportul molar agent nitrare / toluen	Solventul	Timpul, min	Temperatura, °C	Randamentul în mononitrotoluen	Distribuția izomerilor, %		
					o–	*p*–	*m*–
4/1	CF_3Cl_3	180	—110	>99	50,52	49,25	0,23
4/1	CH_2Cl_2	180	— 90	>99	61,32	38,32	0,36
4/1	CH_2Cl_2	60	— 60	>99	62,13	37,35	0,53
2,05/1	CH_2Cl_2	60	— 60	>99	61,99	37,49	0,52
4/1	$CFCl_3$	1	— 60	>99	61,88	37,61	0,51
4/1	$CFCl_3$	1	—110	>99	50,78	48,98	0,24

Comparativ cu alte săruri de nitroniu, (NO_2BF_4, NO_2PF_6), în cazul nitrării toluenului, trifluormetan-sulfonatul de nitroniu prezintă o selectivitate de poziție mai ridicată, izomerul meta formîndu-se în cea mai mică proporție.

Cercetătorii japonezi [21—23] au găsit că la nitrarea cu acid azotic a compușilor aromatici conținînd substituenți de ordinul 1, acizii sulfonici aromatici sînt catalizatori eficienți, cu activitate ridicată, care conduc la formarea cu preponderență a izomeriului para. Dintre catalizatorii folosiți, cei mai eficienți s-au dovedit acizii 2,4-toluen-disulfonic, *m*-benzen-disulfonic și 1-clor-2, 4-benzen-disulfonic pe suport de kisselgur poros [23], celit-545 sau azbest [21, 22].

În anumite cazuri, în special în cercetările de laborator, se utilizează ca agenți de nitrare *săruri ale acidului azotic*, ca azotații de litiu, sodiu, potasiu, cupru, calciu, nichel, cobalt, aluminiu. Au fost obținuți astfel derivații mononitrici ai benzenului, toluenului și clorbenzenului, prin trecerea vaporilor acestora printr-un eutectic topit (p.t.=120°C) de nitrați de littiu,sodiu și potasiu cu adaos (5%) de pirosulfat de potasiu, la temperatură de 250°C [54]. Interacțiunea dintre pirosulfatul de potasiu și nitratul metalic generează ioni nitroniu :

$$NO_3^- + S_2O_7^{2-} \rightleftharpoons 2SO_4^{2-} + NO_2^+$$

Adaosul de persulfat de potasiu are, de asemenea, un efect favorabil asupra nitrării benzenului în topitură de $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$—KNO_3 [58].

În prezența unor radiații γ, produse de o sursă Co^{60}, benzenul nitrat cu soluție apoasă de $Ca(NO_3)_2$ conduce la nitrobenzen, acid picric și produși neidentificați [59].

Rezultate bune se obțin la nitrarea cu azotat metalic în mediu de anhidridă acetică sau acid acetic. Această metodă prezintă avantajul selectivității în formarea izomerilor și creșterii randamentului.

Se utilizează, în special, azotatul de cupru în mediu de anhidridă acetică [60, 61], dar se citează și folosirea altor azotați, cum ar fi cei de titan (IV) în mediu de tetraclorură de carbon [62] și de fier în mediu de anhidridă acetică [63].

Dintre azotații organici se utilizează, ca agenți de nitrare, nitratul de acetil [63—65], nitratul de benzoil [56, 66], nitratul de metil [67].

De dată recentă se semnalează nitrarea unor compuși aromatici cu nitrat de uree. Astfel, pentru nitrarea brombenzenului, anisolului și acetofenonei s-a folosit un amestec nitrat format din nitrat de uree și acid polifosforic [48], obținîndu-se randamente cuprinse între 60 și 66%. Tot cu nitrat de uree, dar în amestec cu acid sulfuric, s-a efectuat nitrarea anisolului, difeniloxidului, benzoatului de metil și acetofenonei, cu randamente variind între 30 și 60% [49].

Oxizii de azot (NO_2, N_2O_3, N_2O_4, N_2O_5) constituie agenți de nitrare pentru diverși compuși aromatici. Astfel, prin acțiunea trioxidului de azot în prezența trifluorurii de bor asupra benzenului, clorbenzenului, 1-nitronaftalinei, *o*-nitrotoluenului și naftalinei s-au obținut derivații mono- și dinitrici corespunzători [68].

S-a brevetat nitrarea derivaților halogenați ai benzenului cu HNO_2, NO_2 și N_2O_5 în fază de vapori, pe catalizatori SiO_2, Al_2O_3, $SiO_2-Al_2O_3$, cu obținerea izomerilor para și orto în raport $\geqslant 2-2{,}5$ [69].

Tetraoxidul de azot a fost utilizat pentru nitrarea alchilfenolilor, în mediu de CH_3CN [70].

Se menționează, de asemenea, nitrarea fotochimică a benzenului la nitrobenzen cu NO_2 [71] și cu N_2O_4 sub acțiunea radiațiilor γ [72].

Nitrarea indirectă. Datorită prezenței grupei hidroxil, fenolii se nitrează ușor, chiar cu acid azotic diluat. Reacția de nitrare este însoțită, însă, de reacții secundare determinate de acțiunea oxidantă a acidului azotic. Randamentul în produs dorit este diminuat de formarea izomerilor nitrici, a produselor secundare de oxidare și a unor substanțe rășinoase. Aceste neajunsuri pot fi depășite prin aplicarea metodelor de nitrare indirectă. Astfel, pentru nitrarea indirectă a *m*-crezolului se folosesc, în principal, două variante.

Conform primei variante, nitrarea se efectuează după protejarea prealabilă a grupării hidroxilice cu o grupă funcțională adecvată.

După nitrare, derivatul nitric dorit se obține prin eliminarea grupei de protecție. De exemplu, a fost efectuată nitrarea *m*-crezolului cu amestec nitrant, după transformarea acestuia în fosfat de tri- *m*-tolil. Prin hidroliza derivatului nitric s-a obținut selectiv 3-metil-4-nitro-fenolul.

Cea de a doua variantă constă în sulfonarea fenolului, urmată de nitrare și desulfonare. Prin această metodă s-a obținut 1-hidroxi-3-metil-2-nitro-benzenul prin sulfonarea *m*-crezolului, nitrarea acidului 1-hidroxi-3-metil-4, 6-benzen-disulfonic format și desulfonarea derivatului nitrosulfonic.

Combinînd aceste variante, Sasaki și colaboratorii [73] au preparat 3-metil-6-nitro-fenolul prin nitrarea carbonatului sau fosfatului de 3-metil-4-sulfofenil, urmată de hidroliză și desulfonare.

Nitrarea aminelor aromatice se efetuează după protejarea prealabilă a grupei aminice prin acilare. Poziția ocupată de grupa nitrică depinde de natura agentului de acilare, agentului de nitrare și solventului. În acest mod, prin nitrarea acetanilidei și hidroliza *p*-nitroacetanilidei se obține *p*-nitroanilina.

2.3. FACTORII CARE INFLUENȚEAZĂ NITRAREA

2.3.1. FACTORI TERMODINAMICI

Pentru nitrarea omogenă a compușilor aromatici cu amestec sulfonitric ecuația de viteză poate fi scrisă ca :

$$r = k'[NO_2^+][Ar] \qquad (2.2)$$

Relația dintre concentrația ionului nitroniu și concentrația acidului azotic este determinată de echilibrul

$$HNO_3 + H^+ \rightleftharpoons NO_2^+ + H_2O$$

pentru care constanta de echilibru este :

$$K = \frac{a_{NO_2^+}\, a_{H_2O}}{a_{HNO_3}\, a_{H^+}} = \frac{[NO_2^+]\gamma_{NO_2^+}\, a_{H_2O}}{[HNO_3]\gamma_{HNO_3}\, a_{H^+}} \qquad (2.3)$$

în care a și γ reprezintă activitatea și, respectiv, coeficientul de activitate pentru speciile indicate.

Relația (2.3) se mai poate scrie sub forma .

$$\frac{[NO_2^+]}{[HNO_3]} = \frac{K\gamma_{HNO_3}\, a_{H^+}}{\gamma_{NO_2^+}\, a_{H_2O}} = R \qquad (2.4)$$

Acest raport este constant pentru o anumită temperatură și compoziție a amestecului nitrant. Astfel, s-a găsit că la 25°C și o concentrație a acidului sulfuric de 68% R are valoarea de aproximativ 10^{-8} [47].

Ecuația vitezei de nitrare, scrisă în termeni de concentrația acidului azotic

$$r = k[Ar][HNO_3], \qquad (2.5)$$

se corelează cu relația (2.2) prin expresia

$$k = k' \cdot R \qquad (2.6)$$

Rezultatele experimentale obținute de Cox și Strahan la nitrarea clorbenzenului cu amestec sulfonitric (concentrația acidului sulfuric 70,2%) confirmă corelațiile de mai sus [32].

Se remarcă, de asemenea, concordanța valorilor k găsite de diferiți cercetători :

$1{,}75 \cdot 10^{-2}$ 1/mol·s [32] ;
$1{,}76 \cdot 10^{-2}$ 1/mol·s [75] ;
$1{,}82 \cdot 10^{-2}$ 1/mol·s [76].

2.3.2. FACTORI CINETICI

Formarea derivaților mono-, di- sau polinitrici, poziția ocupată de grupele nitrice în nucleul aromatic, precum și distribuția izomerilor sînt în strînsă corelație cu natura substratului, natura, compoziția și cantitatea agentului de nitrare, temperatura și presiunea, natura solventului, agitarea și timpul de reacție.

Scanned with OKEN Scanner

2.3.2.1. Influența naturii substratului

Natura substratului aromatic influențează decisiv atît viteza de reacție cît și conversia în produs dorit. Astfel, unii compuși sînt ușor nitrabili și necesită condiții de nitrare mai blînde, alții pot fi nitrați numai în condiții foarte severe (temperaturi mai ridicate, concentrații mari ale agentului de nitrare).

Substituenții preexistenți, prin acțiunea de activare sau dezactivare a nucleului aromatic, determină poziția grupei nitrice și viteza de reacție. De exemplu, pentru derivații substituiți ai benzenului Vorojțov [56] stabilește următoarea dependență a vitezei de nitrare de natura substituenților :

← Încetinire Accelerare →

$$NO_2 > SO_3H > COOH > Cl < CH_3 < OCH_3 < OC_2H_5 < OH$$

Substituenții situați în dreapta clorului accelerează reacția, iar cei din stînga o încetinesc. Astfel, în aceleași condiții experimentale, constanta de viteză de ordinul doi a nitrării toluenului este de 245 ori mai mare decît cea a clorbenzenului [16].

Datorită acțiunii dezactivante a clorului, nitrarea clorbenzenului se efectuează în condiții mai energice decît a benzenului și toluenului. Astfel, amestecul sulfonitric utilizat frecvent pentru clorbenzen are o compoziție de 18% HNO_3, 71% H_2SO_4 și 11% apă, cu CD_i=6,5 în timp ce pentru toluen se folosește un amestec nitrant cu CD_i=2,6—3. De asemenea, introducerea grupei nitrice într-un compus aromatic reduce constanta de viteză a nitrării ulterioare de 10^5—10^7 ori. Ridicarea temperaturii, însă, cu 10°C mărește constanta de viteză de trei ori.

Influența substituenților preexistenți asupra distribuției izomerilor este determinată atît de efectele inductive și mezomere cît și de factorii sterici.

În amestec sulfonitric împiedicarea sterică la nitrarea în poziția orto crește în ordinea : metil, etil, izopropil, *t*-butil. La dinitrarea *p*-di-*t*-butilbenzenului se obține aproximativ de șase ori mai mult produs simetric decît asimetric. Prin nitrarea 3-hidroxi-bifenilului cu acid azotic se obțin toate combinațiile posibile orto-para în nucleul fenolic substituit.

Distribuirea izomerilor la nitrarea unor alchilbenzeni cu amestec sulfonitric este prezentată în tabelul 2.3 [77].

Tabelul 2.3.

Distribuția izomerilor la nitrarea unor alchilbenzeni

Izomerul	Toluen	Etilbenzen	Izopropilbenzen	*t*-Butilbenzen
orto, %	57	55	17	12
meta, %	3,2	—	—	9
para, %	39,8	45	83	79

2.3.2.2. Influența naturii, compoziției și cantității agentului de nitrare

Particularitățile nitrării compușilor aromatici cu diferiți agenți pot fi discutate în termeni de selectivitatea de substrat, exprimată prin vitezele relative, și selectivitatea de poziție, exprimată prin distribuția de izomeri. Astfel, Olah și colaboratorii [11] au stabilit că la nitrarea unor compuși aromatici, în solvenți, sărurile de nitroniu prezintă selectivitate mică de substrat și selectivitate ridicată de poziție (tabelul 2.4).

Tabelul 2.4

Nitrarea competitivă a benzenului, alchilbenzenilor și halobenzenilor cu săruri de nitroniu, în soluție de tetrametilensulfonă, la 25°C

Compusul aromatic	$NO_2^+BF_4^-$				$NO_2^+ClO_4^-$				$NO_2^+PF_6^-$			
	Viteza relativă	%			Viteza relativă	%			Viteza relativă	%		
		orto	meta	para		orto	meta	para		orto	meta	para
Benzen	1,00				1,00				1,00			
Toulen	1,67	65,4	2,8	31,8	1,60	66,2	3,4	30,4	1,40	67,6	1,4	31,0
o-Xilen	1,75	79,7%	3-NO_2-*o*-xilen		1,64	77,1%	3-NO_2-*o*-xilen		1,46	74,4%	3—NO_2-*o*-xilen	
		20,3%	4-NO_2-*o*-xilen			22,9%	4-NO_2-*o*-xilen			25,6%	4-NO_2-*o*-xilen	
m-Xilen	1,65	17,8%	2-NO_2-*m*-xilen		1,52	15,0%	2-NO_2-*m*-xilen		1,48	12,4%	2-NO_2-*m*-xilen	
		82,2%	4-NO_2-*m*-xilen			85,0%	4-NO_2-*m*-xilen			87,6%	4-NO_2-*m*-xilen	
p-Xilen	1,96				1,98				1,60			
Mezitilen	2,71				3,25				1,60			
Fluorbenzen	0,45	8,5	—	91,5	0,46	11,7	—	88,3	0,54	14,2	—	85,8
Clorbenzen	0,14	23,8	1,0	75,2	0,20	22,7	—	76,3	0,21	29,2	—	70,8

O comportare similară a fost stabilită pentru nitrarea cu amestec sulfonitric. În schimb, la nitrarea cu acid azotic în solvenți organici s-a remarcat o selectivitate de substrat ridicată (tabelul 2.5) [27].

Comparînd rezultatele obținute la mononitrarea 2-metil-naftalinei cu acid azotic și cu amestec sulfonitric, Brink și Shreve [38] au evidențiat influența diferitelor variabile ale procesului asupra conversiei. Astfel, în acid azotic cea mai ridicată conversie în 1-nitro-2-metil-naftalină (57%) s-a obținut la temperaturi joase (0—30°C) cu un exces de 70% acid azotic (concentrație 70%). Adăugarea de anhidridă acetică, ca solvent, a determinat formarea de derivat dinitric. Conversii la fel de ridicate (57%) în derivat mononitric au fost obținute cu numai 15% exces de amestec sulfonitric (25% HNO_3, 55% H_2SO_4, 20% H_2O). Viteza de reacție mai ridicată și absența derivaților dinitrici au indicat amestecul sulfonitric ca un agent de nitrare eficient pentru 2-metil-naftalină.

Efectele variației compoziției amestecului nitrant la nitrarea *o*-nitrotoluenului sînt prezentate în figura 2.1 [78].

Pentru nitrarea clorbenzenului cu amestec sulfonitric Bieber și Schuring [79] au găsit că o variație a concentrației acidului azotic în amestecul nitrant de la 3 la 25%, în condițiile menținerii constante a concentrației

Tabelul 2.5.

Nitrarea competitivă a benzenului și alchilbenzenilor cu acid azotic, în solvenții organici, la 25°C.

Substratul aromatic	Solventul	k_{Ar}/k_{benzen}	Distribuția de izomeri, %		
			orto	meta	para
Benzen	Anhidridă acetică	1,0			
Toluen		27	61,4	1,6	37,0
Etilbenzen		23	45,9	3,3	50,8
p-Xilen		> 1 000			
Mezitilen		> 1 000			
Benzen	Nitrometan	1,0			
Toluen		26,4	61,5	3,1	35,4
Etilbenzen		22,6	48,3	2,3	49,5
p-Xilen		> 1 000			
Mezitilen		> 1 000			
Benzen	Acid acetic	1,0			
Toluen		28,8	56,9	2,8	40,3
p-Xilen		> 1 000			
Mezitilen		> 1 000			
Benzen	Tetrametilen	1,0			
Toluen	sulfonă	17	61,9	3,5	34,7
Mezitilen		> 1 000			

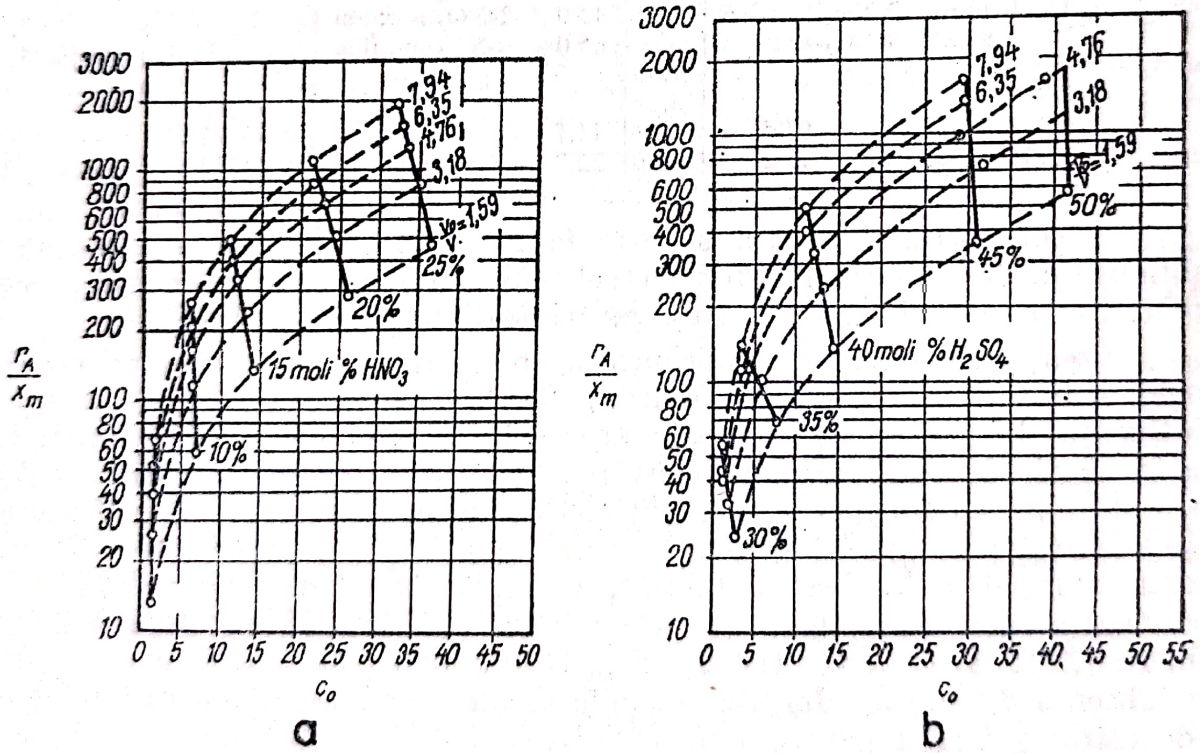


Fig. 2.1. Efectul variației compoziției amestecului nitrant asupra vitezei și conversiei la mononitrarea *o*-nitrotoluenului, cu viteza volumică drept parametru: *a* — efectul variației conținutului de HNO_3 (conținut H_2SO_4: 40% mol); *b* — efectul variației conținutului de H_2SO_4 (conținut HNO_3: 15% mol). Temperatura — 50°C; raportul fază acidă/fază organică = 1 (volume); r_A — viteza de reacție exprimată în moli dinitrotoluen formați pe oră, pe litru de fază acidă; V_0/V — viteza volumică, min^{-1}; X_m — fracția molară de mononitrotoluen în faza organică; C_o — procente mononitrotoluen transformați în dinitrotoluen.

acidului sulfuric final, nu influențează distribuția finală a izomerilor nitroclorbenzenului (fig. 2.2).

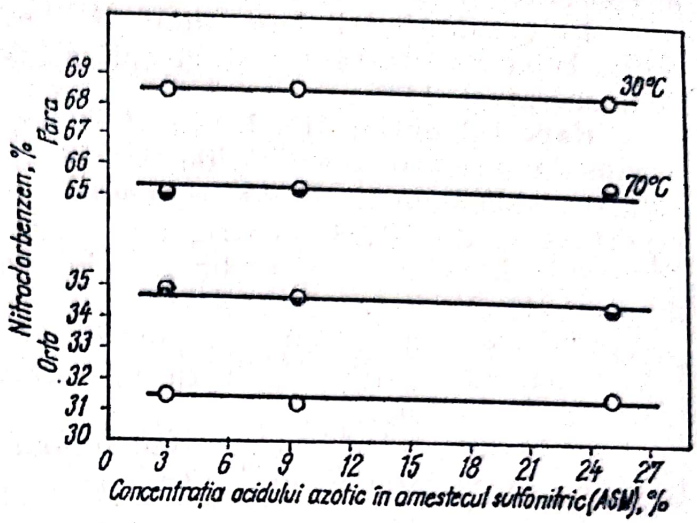


Fig. 2.2. Efectul variației concentrației acidului azotic în amestecul sulfonitric asupra distribuției izomerilor nitroclorbenzenului.

În schimb, cantitatea de izomeri ai nitroclorbenzenului este o funcție liniară de concentrația acidului epuizat.

Întrucît în procesul de nitrare există posibilitatea apariției unor reacții secundare (oxidare, dezalchilare, rezinificare), alegerea compoziției adecvate a agentului de nitrare este de importanță majoră. De exemplu, randamentul nitrării *p*-cimenului cu amestec sulfonitric este diminuat datorită formării *p*-tolilmetilcetonei, derivatului dinitric și a unor rășini (fig. 2.3) [6].

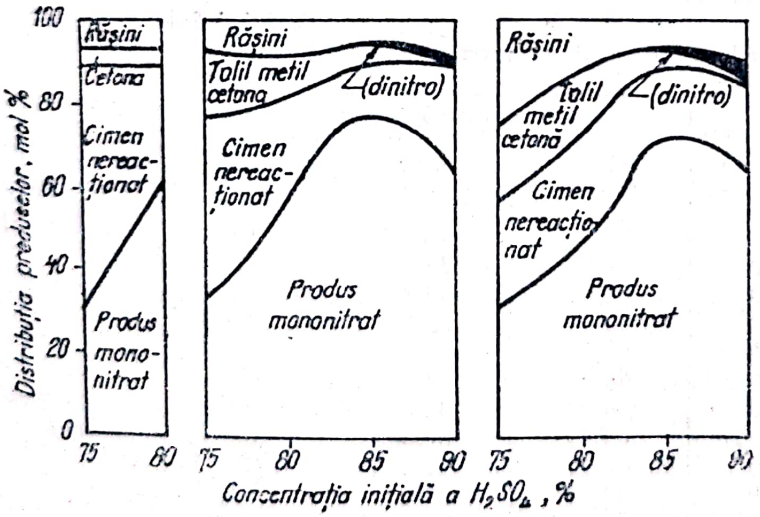


Fig. 2.3. Efectul concentrației inițiale a acidului sulfuric asupra distribuției produselor la diferite temperaturi, la nitrarea *p*-cimenului.

Se observă că produsele care diminuează în cea mai mare măsură randamentul, cetona și rășina, se formează în cantitățile cele mai mari la temperaturi ridicate și concentrații scăzute ale H_2SO_4. Pentru a se obține randamente ridicate în produs util este necesar să se lucreze fie la tempe-

Scanned with OKEN Scanner

raturi ridicate și concentrații mari ale H_2SO_4, fie la temperaturi scăzute și concentrații mici ale H_2SO_4.

În cazul nitrării cumenului [80] randamentul maxim (94,5%) se obține la o concentrație a acidului sulfuric de 81%, la un exces de 20% HNO_3 și temperatură 15°C.

Raportul optim HNO_3 / substrat depinde de natura substratului, a produsului urmărit și condițiile de operare, depășind de obicei cu puțin valoarea stoichiometrică. Astfel, pentru mononitrarea benzenului, acest raport este 1,01—1,04, pentru a se evita formarea derivaților dinitrici. Dinitrarea benzenului se realizează în două trepte; în prima treaptă raportul HNO_3 / benzen este de 1,01, iar în treapta a doua 1,1. La nitrarea acetanilidei se lucrează cu un raport HNO_3 / acetanilidă de 1,015. Raportul HNO_3 / naftalină utilizat pentru prepararea derivatului mononitric are valoarea 1,01—1,03.

În toate nitrările cu amestec sulfonitric viteza reacției este influențată de concentrația ionului nitroniu.

2.3.2.3. Influența temperaturii și presiunii

Efectul temperaturii asupra procesului de nitrare este complex. Temperatura influențează viteza de reacție (în sensul ecuației Arrhenius), vîscozitatea mediului, tensiunile superficiale interfaciale ale emulsiei formate la amestecarea masei de reacție.

Concentrația ionului nitroniu este funcție de constantele de echilibru ale reacțiilor intermediare care, la rîndul lor, depind de temperatură [81].

Distribuția izomerilor este, de asemenea, influențată de temperatură (tabelul 2.6), cantitatea de izomeri formată fiind, după Bieber și Schurig, o funcție liniară de temperatură [79].

Tabelul 2.6.

Efectul temperaturii în procesul de nitrare a clorbenzenului

Concentrația H_2SO_4 în acidul epuizat, %	Temperatura °C	Distribuția de izomeri, %		
		para	orto	meta
70	50	66,76	31,84	1,4
	70	65,51	33,09	1,4
	90	64,61	33,89	1,5
	110	62,91	35,49	1,6
75	15	68,90	30,40	0,7
	30	68,29	31,31	0,4
	50	66,02	33,08	0,9
	70	64,49	34,61	0,9
	90	62,76	36,14	1,1
	110	61,97	37,03	1,0
80	−5	70,50	29,50	0,0
	15	69,26	30,14	0,6
	30	67,66	31,84	0,5
	50	65,44	34,26	0,3
	70	64,18	34,82	1,0
	90	62,68	36,12	1,2
85	50	64,55	34,85	0,6
	70	63,03	36,27	0,7

Scanned with OKEN Scanner

Astfel, reprezentarea grafică a conținutului de *p*-nitroclorbenzen în funcție de temperatură, la diferite concentrații ale H_2SO_4 în acidul epuizat, a permis stabilirea unor relații liniare de forma :

$$p\text{-NCB}\% = -0{,}056\ t + 70{,}4 \quad (C_{H_2SO_4 final} = 70\%)$$
$$p\text{-NCB}\% = -0{,}073\ t + 70{,}4 \quad (C_{H_2SO_4 final} = 75\%)$$
$$p\text{-NCB}\% = -0{,}082\ t + 70{,}2 \quad (C_{H_2SO_4 final} = 80\%)$$
$$p\text{-NCB}\% = -0{,}096\ t + 70{,}0 \quad (C_{H_2SO_4 final} = 85\%)$$

Pe de altă parte, Ujhidy și colaboratorii [8] au găsit că distribuția de izomeri la mononitrarea toluenului depinde într-o măsură foarte mică, sau chiar deloc, de temperatură.

Studiind influența temperaturii și a concentrației acidului sulfuric asupra nitrării benzenului și xilenului, Kobe și colaboratorii [7, 25] au arătat că aceste variabile sînt mai puțin importante atunci cînd sînt considerate separat, corelația dintre ele prezentînd însă o deosebită semnificație. Efectul variației temperaturii și concentrației acidului sulfuric asupra randamentului mononitrării xilenului este prezentat în figura 2.4.

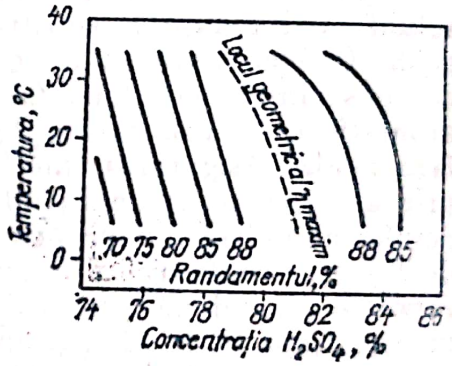


Fig. 2.4. Efectul temperaturii și concentrației acidului sulfuric asupra mononitrării *o*-xilenului.

Panta negativă a curbei randamentului indică faptul că la temperaturi mai ridicate este adecvată o concentrație mai mică a acidului sulfuric. Aceasta constituie rațiunea ridicării temperaturii spre sfîrșitul proceselor de nitrare.

Modul în care temperatura și concentrația acidului sulfuric influențează vitezele de reacție în nitrarea competitivă a toluenului și benzenului este ilustrat de datele din tabelul 2.7 [8], care prezintă variația raportului constantelor de viteză în diferite condiții.

Tabelul 2.7.

Efectul temperaturii și concentrației H_2SO_4 asupra raportului constantelor de viteză la nitrarea competitivă a toluenului și benzenului

Temperatura, °C \ H_2SO_4, %	64,3	71,0	75,0
40	4,1	2,0	1,15
50	3,5	1,55	1,07
60	2,78	1,24	1,03

În reacția de nitrare presiunea poate influența selectivitatea de substrat și selectivitatea de poziție. Variind presiunea între 1—2 000 daN/cm² Asano [82] a remarcat o variație mică a selectivității de poziție și o va-

riație mare a selectivității de substrat cu creșterea presiunii la nitrarea competitivă a benzenului și benzenilor substituiți. Rezultatele obținute, care indică creșterea raportului orto/para cu creșterea presiunii, sînt însă contradictorii celor comunicate de Coillet și Hamann [83] care indică descreșterea raportului orto/para cu creșterea presiunii.

2.3.2.4. Influența naturii solventului

Influența naturii solventului asupra reacțiilor de nitrare a constituit obiectul a numeroase cercetări [8, 11, 12, 84—86]. Natura solventului și polaritatea mediului influențează în principal selectivitatea de substrat. De asemenea, se presupune că mecanismul nitrării se modifică în funcție de solvent. Cîteva exemple care reflectă influența solvenților organici în nitrarea competitivă a benzenului și alchilbenzenilor sînt cuprinse în tabelul 2.5.

2.3.2.5. Influența agitării

Procesul industrial de nitrare se desfășoară în sistem eterogen datorită solubilității reduse a substratului aromatic și nitroderivatului în faza acidă. Creșterea vitezei de agitare mărește valorile coeficientului de transfer de masă între cele două faze și viteza globală de transfer a compusului aromatic spre faza acidă, determinînd creșterea concentrației acestuia în faza acidă. Asigurarea unei suprafețe interfaciale suficiente se realizează prin amestecare. Atunci cînd agitarea este mai puțin intensă și nu are loc emulsionarea celor două faze, viteza globală a procesului este determinată de difuzia reactantului organic în faza acidă și depinde, de asemenea, de raportul celor două faze și de compoziția fazei acide. Deși s-a presupus că prin mărirea vitezei de agitare [14, 78, 81, 87] procesul poate trece în întregime în domeniul cinetic, nivelul de agitare necesar (peste 20 000 rot/min) este mult prea ridicat pentru a prezenta interes din punct de vedere practic.

Ușurința de emulsionare a substratului organic prezintă importanță pentru realizarea practică a proceselor de nitrare și este necesar a fi cunoscută. S-a arătat astfel că *p*-cimenul tehnic este mai ușor emulsionabil decît produsul pur. De asemenea, benzenul este ceva mai greu emulsionabil în acid sulfuric decît toluenul și cimenul, care au o comportare asemănătoare. Pentru un anumit compus aromatic există un raport volumetric fază acidă/fază organică bine definită, la care emulsia devine stabilă la o concentrație dată a acidului (tabelul 2.8) [6].

Tabelul 2.8.

Stabilitatea emulsiilor acid-substrat aromatic

Substratul aromatic	Concentrația H_2SO_4,%	Limita de stabilitate, fază acidă, volume%
Cimen (pur)	75	55
	85	52
Cimen (tehnic)	75	55
	85	52
Toluen	75	55
	85	52
Benzen	75	58
	85	55

Scanned with OKEN Scanner

În afară de asigurarea suprafeței de contact optime între faze, agitării îi revine rolul omogenizării termice a masei de reacție și facilitării transferului de căldură între aceasta și agentul termic. Supraîncălzirile locale datorate efectului termic ridicat al procesului și agitării ineficiente pot provoca reacții secundare, de obicei de polinitrare, care diminuează randamentul în produs util și periclitează instalația.

2.3.2.6. Influența raportului fazelor. Timpul spațial

Stabilirea precisă a influenței raportului fazelor asupra procesului de nitrare nu poate fi făcută decît în condițiile cunoașterii cineticii reale, adică a fazei în care are loc reacția și a treptei determinante de viteză. În general, viteza de reacție globală depinde de raportul fazelor, întrucît acest raport determină contribuțiile vitezelor individuale din cele două faze, în condițiile în care reacția are loc în ambele faze.

Hanson și colaboratorii [33] au stabilit că în cazul nitrării clorbenzenului viteza de reație prezintă o considerabilă dependență de raportul fazelor și de timpul spațial. Modul în care timpul spațial influențează viteza de reacție și conversia este ilustrat de datele din tabelul 2.9.

Se remarcă creșterea conversiei și a vitezei de reacție cu creșterea timpului spațial.

2.4. TERMODINAMICA NITRĂRII

Procesele de nitrare se caracterizează printr-o exotermicitate ridicată, la căldura de reacție adăugîndu-se efectul termic de diluare a amestecului nitrant. Cîteva valori ale căldurii de reacție pentru nitrarea unor compuși aromatici sînt cuprinse în tabelul 2.10 [15, 88, 89].

Modul de calcul al efectului termic pentru procesele de nitrare și prepararea amestecului nitrant a fost descris în volumul I al acestei lucrări [51] (cap. 5.5.1.2 și 5.5.2.2.). Valorile mărimilor termodinamice necesare acestor calcule sînt prezentate, pentru o serie de compuși, în tabelele 2.11 și 2.12 [90—92].

Tabelul 2.9.

Efectul timpului spațial asupra vitezei de nitrare și a conversiei la nitrarea clorbenzenului

Timpul spațial, min	Conversia	*k* aparent, l.mol^{-1}.min^{-1}
3,8	0,67	0,33
5,0	0,70	0,32
7,5	0,80	0,55
10,0	0,87	1,12
15,0	0,91	1,52

Tabelul 2.10.

Efecte termice ale unor reacții de nitrare

Substratul aromatic	Nitroderivatul	Efectul termic, kcal/mol
Benzen	Nitrobenzen	—27,0
Nitrobenzen	Dinitrobenzen	—21,4
m-Dinitrobenzen	Trinitrobenzen	—21,4
Toluen	Nitrotoluen	—35,2
Fenol	Nitrofenol	—35
o-Nitrofenol	2,4-Dinitro-fenol	—24,5
2,4-Dinitro-fenol	Trinitrofenol	—12,9
Difenilsulfonă	3,3'-Dinitro-difenil-sulfonă	—58,8

Tabelul 2.11.

Valorile mărimilor termodinamice ale unor nitroderivați

Compusul	Formula	Energia liberă deformare, ΔG_f, kcal/mol	Căldura deformare ΔH^0_f, kcal/mol	Căldura de combustie, $-\Delta H^0_c$, kcal/mol	Entropia, S° cal/mol
Nitrobenzen (l)	$C_6H_5O_2N$	36,40	4,3	739,2	53
o-Dinitrobenzen	$C_6H_4O_4N_2$	—	— 0,6	703,8	—
m-Dinitrobenzen (s)		42,90	— 5,20	696,8	52,8
p-Dinitrobenzen		—	— 10,7	693,7	—
1,3,5-Trinitrobenten (s)	$C_6H_3O_6N_3$	—	— 5,6	663,7	—
1,2,4-Trinitrobenzen		—	4,7	673,7	—
o-Nitrotoluen (l)	$C_7H_7O_2N$	—	1,8	897	—
m-Nitrotoluen (l)		—	— 2,5	894,9	—
p-Nitrotoluen (s)		—	— 7,5	888,6	—
1,2,4-Dinitrotoluen (s)	$C_7H_6O_4N_2$	—	—	852,8	—
Trinitrotoluen (s)	$C_7H_5O_6N_3$	—	—	820,7	—
o-Nitrofenol (s)	$C_6H_5O_3N$	—	— 46,4	689,1	—
m-Nitrofenol (s)		—	— 50,3	684,4	—
p-Nitrofenol (s)		—	— 46,5	688,8	—
1,2,4-Dinitrofenol (s)	$C_6H_4O_5N_2$	—	— 54,5	648,0	—
Trinitrofenol (s) (acid picric)	$C_6H_3O_7N_3$	10,0	— 48,9	611,8	—
o-Nitroanilină (s)	$C_6H_6O_2N_2$	41,40	— 4,60	765,8	42,1
m-Nitroanilină (s)		40,40	— 5,60	765,2	42,1
p-Nitroanilină (s)		36,40	— 9,60	761	42,1
m-Nitrobenzaldehidă (s)	$C_7H_5O_3N$	—	—	800,4	—
Acid *o*-nitrobenzoic (s)	$C_7H_5O_4N$	— 48,40	— 95,60	735,5	50,0
Acid *m*-nitrobenzoic (s)		— 54,20	— 101,60	728,3	49,0
Acid *p*-nitrobenzoic (s)		— 55,50	— 102,60	728,8	50,0
Acid azotic (g)	HNO_3	— 17,57	— 31,99	—	—
Acid azotic (l)		— 19,05	— 41,35	—	—

Tabelul 2.12.

Capacitățile calorice molare ale unor nitroderivați

Compusul	Formula	c_p, cal/mol.grd	Temperatura, °C
Nitrobenzen (l)	$C_6H_5O_2N$	42,5 +0,081 *t*	2—24
o-Dinitrobenzen (s)	$C_6H_4O_4N_2$	42,36+0,1395 *t*	— 160— p.t.
o-Dinitrobenzen (l)		58,5	0
m-Dinitrobenzen (s)		41,7+ 0,1295 *t*	— 160— p.t.
m-Dinitrobenzen (l)		67,9	0 p.t.
p-Dinitrobenzen (s)		43,5 +0,09582 *t*	119— p.t.
Trinitrotoluen (s)	$C_7H_5O_6N_3$	70,6	0
Trinitroxilen	$C_8H_7O_6N_3$	101,94	20—50
α-Nitronaftalină (s)	$C_{10}H_7O_2N$	40,8 +0,373 *t*	0—55
Trinitrofenol (acid picric)	$C_6H_3O_7N_3$	54,96	0
Trinitrofenol		60,22	50
Trinitrofenol		68,01	100
o-Nitroanilină (s)	$C_6H_6O_2N_2$	39,3	25
m-Nitroanilină (s)		40,2	25
p-Nitroanilină (s)		40,4	25
Acid *o*-nitrobenzoic (s)	$C_7H_5O_4N$	45,9	25
Acid *m*-nitrobenzoic (s)		41,4	25
Acid *p*-nitrobenzoic (s)		43,3	25

t temperatura, °C

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 2.11.

Valorile mărimilor termodinamice ale unor nitroderivați

Compusul	Formula	Energia liberă deformare, ΔG_f, kcal/mol	Căldura deformare ΔH_f^0, kcal/mol	Căldura de combustie, $-\Delta H_c^0$, kcal/mol	Entropia, S° cal/mol
Nitrobenzen (l)	$C_6H_5O_2N$	36,40	4,3	739,2	53
o-Dinitrobenzen	$C_6H_4O_4N_2$	—	— 0,6	703,8	—
m-Dinitrobenzen (s)		42,90	— 5,20	696,8	52,8
p-Dinitrobenzen		—	— 10,7	693,7	—
1,3,5-Trinitrobenten (s)	$C_6H_3O_6N_3$	—	— 5,6	663,7	—
1,2,4-Trinitrobenzen		—	4,7	673,7	—
o-Nitrotoluen (l)	$C_7H_7O_2N$	—	1,8	897	—
m-Nitrotoluen (l)		—	— 2,5	894,9	—
p-Nitrotoluen (s)		—	— 7,5	888,6	—
1,2,4-Dinitrotoluen (s)	$C_7H_6O_4N_2$	—	—	852,8	—
Trinitrotoluen (s)	$C_7H_5O_6N_3$	—	—	820,7	—
o-Nitrofenol (s)	$C_6H_5O_3N$	—	— 46,4	689,1	—
m-Nitrofenol (s)		—	— 50,3	684,4	—
p-Nitrofenol (s)		—	— 46,5	688,8	—
1,2,4-Dinitrofenol (s)	$C_6H_4O_5N_2$	—	— 54,5	648,0	—
Trinitrofenol (s) (acid picric)	$C_6H_3O_7N_3$	10,0	— 48,9	611,8	—
o-Nitroanilină (s)	$C_6H_6O_2N_2$	41,40	— 4,60	765,8	42,1
m-Nitroanilină (s)		40,40	— 5,60	765,2	42,1
p-Nitroanilină (s)		36,40	— 9,60	761	42,1
m-Nitrobenzaldehidă (s)	$C_7H_5O_3N$	—	—	800,4	—
Acid *o*-nitrobenzoic (s)	$C_7H_5O_4N$	— 48,40	— 95,60	735,5	50,0
Acid *m*-nitrobenzoic (s)		— 54,20	— 101,60	728,3	49,0
Acid *p*-nitrobenzoic (s)		— 55,50	— 102,60	728,8	50,0
Acid azotic (g)	HNO_3	— 17,57	— 31,99	—	—
Acid azotic (l)		— 19,05	— 41,35	—	—

Tabelul 2.12.

Capacitățile calorice molare ale unor nitroderivați

Compusul	Formula	c_p, cal/mol.grd	Temperatura, °C
Nitrobenzen (l)	$C_6H_5O_2N$	42,5 + 0,081 t	2—24
o-Dinitrobenzen (s)	$C_6H_4O_4N_2$	42,36 + 0,1395 t	— 160 — p.t.
o-Dinitrobenzen (l)		58,5	0
m-Dinitrobenzen (s)		41,7 + 0,1295 t	— 160 — p.t.
m-Dinitrobenzen (l)		67,9	0 p.t.
p-Dinitrobenzen (s)		43,5 + 0,09582 t	119 — p.t.
Trinitrotoluen (s)	$C_7H_5O_6N_3$	70,6	0
Trinitroxilen	$C_8H_7O_6N_3$	101,94	20—50
α-Nitronaftalină (s)	$C_{10}H_7O_2N$	40,8 + 0,373 t	0—55
Trinitrofenol (acid picric)	$C_6H_3O_7N_3$	54,96	0
Trinitrofenol		60,22	50
Trinitrofenol		68,01	100
o-Nitroanilină (s)	$C_6H_6O_2N_2$	39,3	25
m-Nitroanilină (s)		40,2	25
p-Nitroanilină (s)		40,4	25
Acid *o*-nitrobenzoic (s)	$C_7H_5O_4N$	45,9	25
Acid *m*-nitrobenzoic (s)		41,4	25
Acid *p*-nitrobenzoic (s)		43,3	25

t temperatura, °C

Scanned with OKEN Scanner

2.5. CINETICA NITRĂRII

2.5.1. NITRAREA BENZENULUI

Studiul microcineticii nitrării aromaticelor a condus la concluzia că ecuația de viteză pentru un sistem omogen este de forma :

$$r = k[\mathrm{ArH}][\mathrm{HNO_3}] \qquad (2.7)$$

Prin urmare, reacția este de ordinul unu în raport atît cu substratul aromatic cît și cu acidul azotic. Viteza de reacție depinde de concentrația acidului sulfuric, întrucît acesta determină gradul de disociere al acidului azotic în ioni nitroniu.

Nitrările industriale nu sînt însă procese omogene și, ca atare, au apărut probleme ce aduc în discuție importanța transferului de masă. Majoritatea cercetătorilor sînt de acord că reacția are loc în ambele faze și că nu există dovezi suficiente pentru localizarea acesteia la interfață [87].

Studii cinetice asupra nitrării benzenului au fost publicate de Kobe și Mills [7], Deno și Stein [75], Biggs și White [93], Coombes și colaboratorii [94]. Constantele de viteză găsite de Deno și Stein variază între $0{,}0004 \cdot 10^{-3}$ și $26 \cdot 10^{-3}$ $(\mathrm{mol/l})^{-1} \cdot \mathrm{s}^{-1}$, în funcție de condițiile de lucru, în special de concentrația acidului sulfuric.

Variația marcantă a constantei de viteză ($k_{2\,obs}$) cu concentrația acidului sulfuric este ilustrată de datele publicate de Coombes, Moodie și Schofield (tabelul 2.13).

Tabelul 2.13.

Constantele de viteză de ordinul doi pentru nitrarea benzenului cu amestec sulfonitric, la 25°C

Concentrația H_2SO_4, %	Concentrația NHO_3, M	k_2 obs., $l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$
63,2	$5{,}3 \cdot 10^{-2}$	$1{,}27 \cdot 10^{-3}$
67,1	$2{,}4 \cdot 10^{-2}$	$2{,}02 \cdot 10^{-3}$
68,3	$2{,}4 \cdot 10^{-2}$	$5{,}85 \cdot 10^{-2}$
70,6	$2{,}2 \cdot 10^{-3}$	0,47
73,1	$5{,}9 \cdot 10^{-4}$	3,7
82,2	$4{,}3 \cdot 10^{-4}$	$3{,}7 \cdot 10^{4}$

Energia de activare este de 18 kcal/mol, iar factorul de frecvență, log $A = 11{,}4$. Pentru nitrarea benzenului în acid percloric, la 25°C, aceiași autori găsesc $k_2 = 0{,}083$ $l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$ [74].

Biggs și White au investigat cinetica mononitrării benzenului într-un reactor continuu, la 34—54°C, variind compoziția fazei acide de la 1,6 mol% HNO_3 și 27 mol% H_2SO_4 pînă la 35 mol% HNO_3 și 0% mol H_2SO_4.

Admițînd că reacția are loc în ambele faze și că este de ordinul doi în fiecare fază, autorii au propus o ecuație de viteză în termeni de activitățile reactanților și volumul fazelor :

$$r = x_N \cdot x_B \cdot f_N \cdot f_B \cdot k_A \left[\left(1 - \frac{k_o}{k_A} \right) \frac{V_A}{100} + \frac{k_o}{k_A} \right] \qquad (2.8)$$

în care : x_N reprezintă fracția molară a acidului azotic în faza acidă ;
x_B — fracția molară a benzenului în faza organică ;
f_N — coeficientul de activitate al acidului azotic în fază acidă ;
f_B — coeficientul de activitate al benzenului în faza organică ;
k_A — constanta de viteză în faza acidă ;
k_0 — constanta de viteză în faza organică ;
V_A — volumul fazei acide, %;

Această expresie este independentă de concentrația acidului sulfuric și sugerează că, în condițiile în care transferul de masă ca variabilă este eliminat, este posibilă corelația vitezei de reacție cu temperatura, concentrația acidului azotic în faza acidă și a benzenului în faza organică și cu volumul fazei acide.

2.5.2. NITRAREA TOLUENULUI

Deși cinetica nitrării toluenului a constituit subiectul a numeroase cercetări [14—16, 74, 94, 95], treapta determinantă de viteză nu a fost stabilită cu certitudine. Unii autori consideră drept treaptă determinantă transferul de masă [95], alții reacția chimică [14], iar alții ambele [16].

Cox și Strahan [16] au propus pentru viteza de consum a acidului azotic următoarea relație :

$$\frac{d[HNO_3]}{d\tau} = k_2[HNO_3][T]_A = \frac{k_2[HNO_3]a'k.x_T[T]_A^s}{k_2[HNO_3] + a'k} \qquad (2.9)$$

în care : k_2 reprezintă constanta de viteză de ordinul doi, $l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$;
a' — suprafața interfacială pe unitatea de volum de fază acidă, cm^{-1} ;
k — coeficientul total de transfer de masă, $cm \cdot s^{-1}$;
$[T]_A$ — concentrația toluenului în faza acidă, $mol \cdot l^{-1}$;
$[T]_A^s$ — concentrația de saturație a toluenului în faza acidă, $mol\ l^{-1}$;
x_T — fracția molară a toluenului în faza organică ;
τ — timpul, s.

Valorile termenilor $k_2[HNO_3]$ și $a'k$ din ecuația (2.9) indică treapta determinantă de viteză. Astfel, dacă valoarea termenului $k_2[HNO_3)$ este cu mult mai mică decît valoarea $a'k$ reacția este controlată cinetic. În caz contrar, reacția este controlată de transferul de masă.

Valorile k_2 și $a'k$ pentru nitrarea toluenului la diferite temperaturi sînt cuprinse în tabelul 2.14, iar concentrațiile de saturație ale toluenului în H_2SO_4 70,2% în tabelul 2.15.

Pentru sisteme lichid—lichid agitate mecanic Sharma și Danckwerts [96] au stabilit că valoarea $a'k$ este cuprinsă între 0,03 și 0,4 s^{-1}. Valorile $a'k$ din tabelul 2.14 se încadrează între aceste limite. Dealtfel, în cazul unei agitări eficiente este puțin probabil ca valoarea $a'k$ să depășească 0,5 s^{-1}.

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 2.14.

Valorile k_2 și $a'k$ din ecuația de viteză a nitrării toluenului ; $[HNO_3]=0,032$ mol/l

Temperatura, °C	k_2, $l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$,	$a'k$, s^{-1},
15	1,69	0,25
20	2,71	0,38
25	4,31	0,42
30	6,87	0,30
35	10,36	0,38

Tabelul 2.15.

Concentrațiile de saturație ale toluenului, $[T]^*_A$, în H_2SO_4 70,2%

Temperatura, °C	$[T]^*_A$, mol/l
15	$1,83 \cdot 10^{-3}$
20	$2,03 \cdot 10^{-3}$
25	$2,23 \cdot 10^{-3}$
30	$2,50 \cdot 10^{-3}$
35	$2,70 \cdot 10^{-3}$

Variația lui k_2 cu temperatura este prezentată în figura 2.5. Energia de activare este de $16,1 \pm 0,1$ kcal/mol.

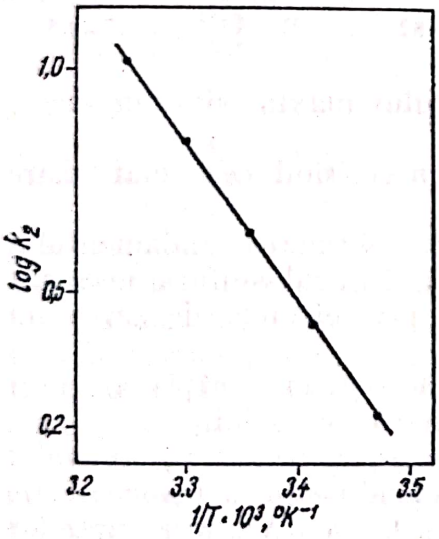


Fig. 2.5. Dependența de temperatură a constantei vitezei de reacție la nitrarea toluenului, în H_2SO_4 70,2 %

Cercetări cinetice ulterioare asupra nitrării toluenului [94], efectuate cu toluen pur și cu toluen diluat (2,2,4-trimetil-pentan ca solvent) au demonstrat că în cazul nitrării toluenului pur viteza de reacție este mai mică decît cea scontată. Aceasta a permis avansarea ipotezei că treapta determinantă de viteză este formarea ionilor nitroniu

$$HNO_3 + H^+ \rightleftharpoons NO_2^+ + H_2O$$

și nu atacul ionului nitroniu asupra substratului aromatic

$$NO_2^+ + C_6H_5CH_3 \rightarrow NO_2C_6H_4CH_3 + H^+$$

Constanta de viteză estimată pentru formarea ionilor nitroniu din acid azotic, în acid sulfuric 78,45%, la 25°C, are valoarea 0,40 s^{-1}.

2.5.3. NITRAREA XILENULUI

Studiul comparativ al nitrării *o*-, *m*-, și *p*-xilenului efectuat de către Kobe și colaboratorii [25—27], ale căror rezultate sînt prezentate în tabelul 2.16, a condus la următoarele concluzii:

Tabelul 2.16.

Condițiile optime la nitrarea *o*-, *m*- și *p*-xilenului

Specificație	orto	meta	para
Randamentul maxim, %	90	98	92
Temperatura optimă, °C	25	30	30
Domeniul de temperatură, °C (permis)	6—35	5—35	20—40
Moli H_2SO_4/mol xilen	2,22	1,08	2,2
Exces acid azotic, % (necesar)	15,8	10	5
Concentrația optimă H_2SO_4, %	80	81	85
Domeniul de concentrație H_2SO_4 permis, %	78—82	77—85	77—85

— condițiile pentru obținerea randamentului maxim sînt, în mare, similare;

— *p*-xilenul este cel mai greu nitrabil, necesitînd cea mai mare cantitate de acid sulfuric;

— *m*-xilenul se nitrează cel mai ușor, pentru obținerea randamentului maxim fiind suficientă jumătate din cantitatea de acid sulfuric necesară în cazul celorlalți izomeri; acest fapt se explică prin efectele de orientare ale celor două grupe metil;

— în cazul *m*-xilenului există o limită de temperatură la a cărei depășire randamentul scade mult datorită formării de rășini.

Valorile constantei de viteză de ordinul doi pentru nitrarea *p*-xilenului la 25°C în acid sulfuric (concentrație 68,3%) și în acid percloric (concentrație 61,05%) sînt de 2,2 și, respectiv, 7,0 $l \cdot mol^{-1} s^{-1}$ [74]. Valorile vitezelor relative de nitrare a celor trei izomeri, în raport cu benzenul (1), sînt: 50 (*p*-xilen), 60 (*o*-xilen) și 400 (*m*-xilen).

2.5.4. NITRAREA HALOBENZENILOR

Reacția de nitrare a halobenzenilor urmează o cinetică de ordinul doi. Vitezele relative de nitrare în sistem omogen ale unor haloderivați în raport cu benzenul (1) sînt [76]: 0,117 (fluorbenzen), 0,064 (clorbenzen), 0,060 (brombenzen), 0,125 (iodbenzen). Dependența de temperatură a constantelor de viteză și parametrii Arrhenius pentru o serie de compuși sînt prezentate în tabelele 2.17 și 2.18.

Studiul nitrării compușilor polisubstituiți a indicat că introducerea unui substituent într-un sistem deja dezactivat are un efect mai mic decît

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 2.17.

Dependența de temperatură a vitezei de nitrare a unor halobenzeni

Temperatura, °C	H_2SO_4, %	HNO_3, M	k_2, l·mol^{-1}, s^{-1}
	Fluorbenzen		
25,0	67,5	$5,0 \cdot 10^{-2}$	$3,9 \cdot 10^{-3}$
35,0	67,5	$5,0 \cdot 10^{-2}$	$9,9 \cdot 10^{-3}$
45,0	67,5	$5,0 \cdot 10^{-2}$	$2,4 \cdot 10^{-2}$
	Clorbenzen		
25,0	67,5	$5,0 \cdot 10^{-2}$	$1,81 \cdot 10^{-3}$
35,0	67,5	$5,0 \cdot 10^{-2}$	$5,3 \cdot 10^{-3}$
45,0	67,5	$5,0 \cdot 10^{-2}$	$1,40 \cdot 10^{-2}$
	Brombenzen		
25,0	67,5	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$1,48 \cdot 10^{-3}$
35,0	67,5	$5,0 \cdot 10^{-2}$	$3,6 \cdot 10^{-3}$
45,0	67,5	$5,0 \cdot 10^{-2}$	$1,04 \cdot 10^{-3}$
	p-Diciorbenzen		
25,0	73,2	$1,05 \cdot 10^{-1}$	$2,4 \cdot 10^{-3}$
35,0	73,2	$5,7 \cdot 10^{-2}$	$5,0 \cdot 10^{-3}$
45,0	73,2	$5,7 \cdot 10^{-2}$	$1,33 \cdot 10^{-2}$

cel scontat, cu excepția cazului *m*-diclorbenzenului. Astfel, este de remarcat faptul că, în timp ce poziția para din clorbenzen este de patru ori mai puțin activă decît o poziție din benzen, singura poziție accesibilă în pentaclorbenzen este de patru ori mai reactivă decît o poziție în 1, 2, 4, 5-tetraclor-benzen. Acest caz constituie al doilea exemplu de activare a nitrării de către un substituent halogen în afara celui cunoscut deja [97, 98], al *o*-clordinitrobenzenului, care este mai reactiv decît nitrobenzenul.

Tabelul 2.18

Parametrii Arrhenius pentru nitrarea unor halobenzeni

Compusul	H_2SO_4, %	E, kcal/mol	log A
Fluorbenzen	67,5	17,8	10,7
	73,2	14,0	9,9
Clorbenzen	67,5	19,4	11,4
Brombenzen	67,5	19,5	11,4
p-Diclorbenzen	73,2	16,7	9,6
	80,5	11,8	9,1

În condiții eterogene, adică la nitrarea în două faze, viteza de nitrare a clorbenzenului este de ordinul unu în raport cu acidul azotic, cu o energie de activare de 20,92 kcal/mol. După Cox și Strachan [32], viteza de reacție în sistemul bifazic este controlată cinetic, dar în nitrările industriale există posibilitatea ca transferul de masă să devină treapta determinantă. Aceiași autori au găsit pentru concentrația de saturație a clorbenzenului, în acid sulfuric 70,2%, la 25°C $[CB]_A^S$, valoarea de $4,4 \cdot 10^{-3}$ mol/l, ceea ce reprezintă jumătate din solubilitatea clorbenzenului în apă la aceeași tem-

peratură. Căldura de dizolvare a clorbenzenului în acid sulfuric 70,2% este de 3,96 kcal/mol.

Rezultatele cinetice obținute de Cox și Strachan concordă cu cele ale cercetătorilor anteriori [75, 76].

2.5.5. NITRAREA AMINELOR AROMATICE

Nitrarea anilinei în acid sulfuric concentrat conduce cantitativ la mononitroanilină, raportul izomerilor orto, meta și para fiind dependent de concentrația acidului sulfuric (tabelul 2.19) [99].

Tabelul 2.19.

Compoziția produsului de nitrare a anilinei, la 25°C

H_2SO_4 %	Izomeri, %		
	orto	meta	para
89,5	3	48	49
88,5	3	45	52
87,5	3	42	55
86,5	4	39	57
84,9	4	37	59
84,0	5	36	59
82,0	5	36	59

Se remarcă creșterea cantității de izomeri orto și para cu scăderea acidității mediului.

Variația conținutului de acid sulfuric de la 100 la 89,4% a condus la modificarea cantității de izomer para de la 36 la 52% [100].

Ecuația de viteză are forma:

$$r = k_2\ [\text{amină}][HNO_3]$$

Valorile constantei de viteză globale și ale constantelor parțiale, corespunzătoare nitrării în pozițiile orto, meta și para, sînt prezentate în tabelul 2.20 [99].

Tabelul 2.20.

Dependența constantelor de viteză de concentrația H_2SO_4 pentru nitrarea anilinei, la 25°C (k_1, $l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$)

H_2SO_4, %	k_2	$k_o \cdot 10^3$	$k_m \cdot 10^3$	$k_p \cdot 10^3$
89,5	2,6	3,9	63	130
88,5	2,0	3,0	45,5	100
87,5	1,1	1,6	23	60
86,5	0,66	1,3	13	38
84,9	0,16	0,32	3,0	9,7
84,0	0,079	0,20	1,4	4,7
82,0	0,012	0,031	0,22	0,74

S-a stabilit că nitrarea ulterioară a *p*-nitroanilinei conduce în pricipal, la picramidă (2,4,6-trinitro-anilină), *p*-nitroanilină $\xrightarrow{\text{încet}}$ 2,4-dinitroanilină $\xrightarrow{\text{repede}}$ picramidă, randamentul în 2,4-dinitro-anilină fiind scăzut [101].

Picramida reacționează mai departe cu acidul azotic, conducînd probabil la N-nitroderivat.

Nitrarea *p*-nitroanilinei și 2-clor-4-nitro-anilinei corespunde ecuației cinetice (2.10). Constantele de viteză și parametrii Arrhenius pentru aceste amine sînt prezentate în tabelul 2.21.

Tabelul 2.21.

Variația constantei vitezei de reacție cu temperatura la nitrarea *p*-nitro- și 2-clor-4-nitro-anilinei

Substratul	H_2SO_4 %	$k_2 \cdot 10^2$				log*A*	*E*, kcal
		24,9°C	25,0°C	29,7°C	39,95°C		
p-Nitroanilină	84,7	1,70	—	3,60	10,6	13,8	22,4
	90,1	12,0	—	22,0	57,3	12,2	19,2
	98,0	1,04	—	1,70	4,60	10,4	18,2
2-Clor-4-nitro-anilină	93,8	—	160	—	780	13,6	19,6
	98,0	—	18,0	—	84,0	12,3	19,1

Obs. Parametrii Arrhenius constituie valori efective numai pe domeniul de temperatură indicat.

2.6. TEHNOLOGIA NITRĂRII

2.6.1. PROBLEME GENERALE. APARATURĂ

Procesul de nitrare implică, în principal, următoarele etape :
— prepararea amestecului nitrant ;
— nitrarea ;
— separarea nitroderivatului ;
— spălarea și neutralizarea nitroderivatului ;
— purificarea nitroderivatului (distilare, cristalizare, uscare) ;
— prelucrarea fazei acide în vederea reutilizării sau canalizării.

Aparatura de nitrare se confecționează din oțeluri aliate, rezistente la acțiunea corozivă a amestecului acid, cum sînt oțelurile Cr-Ni (17—19% Cr, 8—10% Ni, 0,1%C) sau Cr-Mo-Ni (1,75—2,5% Mo). Pentru căptușeli se pot folosi cimentul antiacid, cuarțul, gresia antiacidă, sticla și țesăturile de sticlă. Aparatura emailată antiacid este utilizată pe scară largă.

Amestecul nitrant se prepară în vase prevăzute cu agitare și dispozitive de transfer de căldură. Compoziția acestuia diferă de la proces la proces, în funcție de natura substratului și a produsului urmărit. Pentru prepararea amestecului sulfonitric se utilizează acid azotic 60—65% (d=1,4 g/cm³) sau 95—98% (d=1,5 g/cm³), acid sulfuric concentrat 92—93%, monohidrat sau oleum. În practică este indicată înlocuirea acidului azotic cu așa numitul *melanj*, compus din acid azotic concentrat și acid sulfuric în proporție de 7,5—9%, care nu corodează oțelul laminat [63]. Din considerente economice, la prepararea amestecului sulfonitric se folosește acidul epuizat de la o

nitrare anterioară, care se îmbogățește cu acid azotic și sulfuric concentrat pînă la compoziția prescrisă.

Întrucît la prepararea amestecului nitrant se degajă o cantitate însemnată de căldură, sistemul de amestecare trebuie să fie deosebit de eficient. De asemenea, este necesară asigurarea unei suprafețe de transfer de căldură suficiente.

Modul de calcul al bilanțului termic și de materiale la prepararea amestecului sulfonitric este descris în volumul I al acestei lucrări [51].

Nitrarea compușilor aromatici se poate conduce în proces continuu sau discontinuu, în reactoare de diverse tipuri constructive, astfel concepute încît să asigure o suprafață de contact suficientă între cele două faze și un schimb termic eficient. În figurile 2.6—2.7 sînt prezentate două tipuri de nitratoare continui [88, 102].

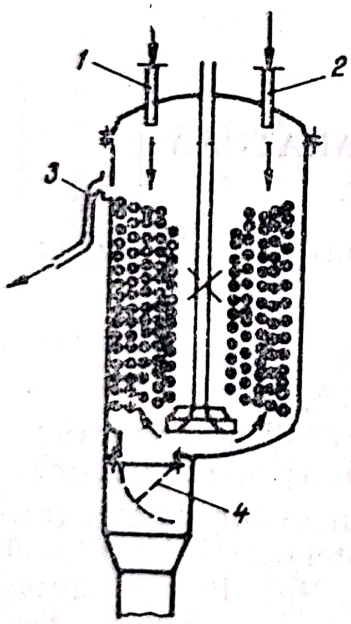


Fig. 2.6. Nitrator Biazzi:
1 — racord alimentare amestec sulfonitric ;
2 — racord alimentare compus aromatic ;
3 — racord de ieșire masă de reacție ;
4 — ventil de golire.

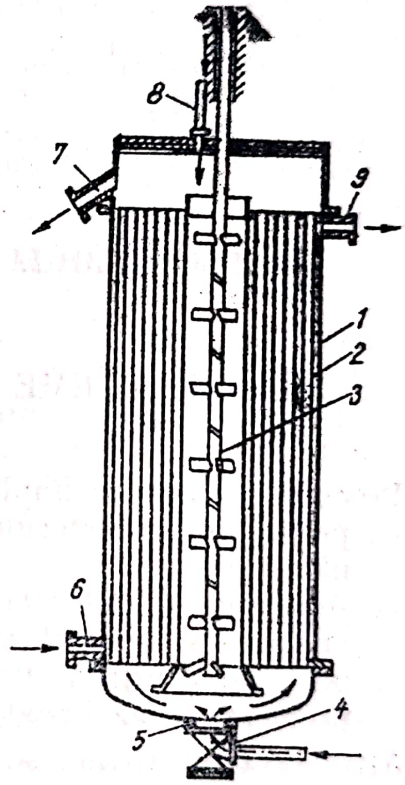


Fig. 2.7. Nitrator continuu:
1 — corpul reactorului ;
2 — schimbător de căldură tubular ;
3 — agitator ; 4 — ventil alimentare ASN ;
5 — orificiu evacuare ;
6 și 9 — racorduri agent termic ; 7 — racord de ieșire masă de reacție;
8 — racord alimentare compus aromatic.

În nitratorul tip Biazzi (fig. 2.6) amestecul sulfonitric și compusul aromatic se introduc pe la partea superioară, masa de reacție fiind antrenată de turbioanele formate de amestecător spre partea inferioară a reactorului, după care urcă din nou prin spațiul dintre serpentinele de răcire.

În nitratorul prezentat în figura 2.7, introducerea reactanților se face în contracurent. Hidrocarbura se alimentează pe la partea superioară și coboară la partea inferioară unde se amestecă cu agentul de nitrare. Amestecul format urcă prin țevi și se evacuează pe la partea superioară. În spațiul intertubular circulă solă de răcire.

Reactoarele discontinui au o construcție similară. Avantajul principal al acestora pentru industria de sinteză fină constă în posibilitatea trecerii cu ușurință de la un proces de nitrare la altul. De asemenea, întrucît se manipulează cantități nu prea mari de materiale, riscurile de operare sînt mai mici.

Pentru evitarea supraîncălzirilor locale cauzate de oprirea accidentală a agitatorului, instalațiile de nitrare sînt prevăzute cu dispozitive automate de oprire a alimentării. De asemenea, reactoarele sînt prevăzute cu o conductă de evacuare rapidă a masei de reacție într-un vas cu apă, în caz de pericol.

Răcirea se realizează prin serpentine răcite cu apă sau solă, iar pentru încălzire se utilizează apă caldă sau abur. În cazul serpentinelor de răcire interioare circulația agentului termic se face sub vid, pentru evitarea pătrunderii apei în masa de reacție, în cazul spargerii vreunei țevi.

Schema tehnologică de principiu pentru nitrarea continuă a compușilor aromatici este prezentată în figura 2.8 [103].

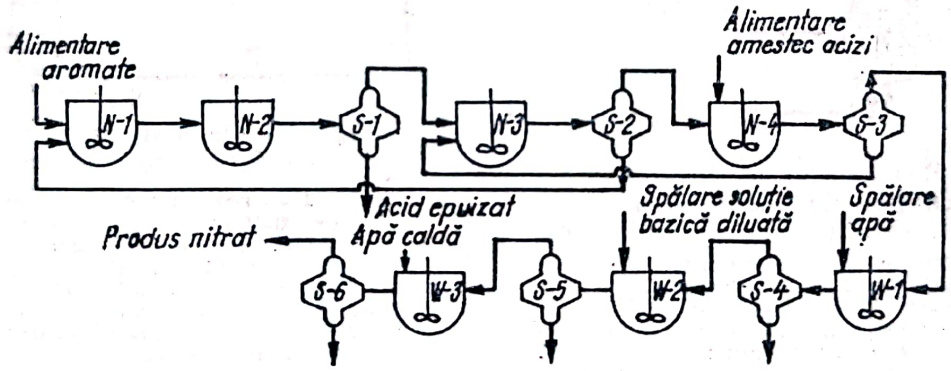


Fig. 2.8. Schema unei instalații de nitrare continuă a compușilor aromatici.

Instalația constă, în esență, dintr-o succesiune alternativă de nitratoare *N*, vase de separare *S* și vase de spălare *W*. Reactoarele sînt prevăzute cu agitatoare, manta și serpentine de răcire. Separatoarele sînt centrifugale sau decantoare. Materia primă aromatică și amestecul nitrant parțial epuizat, de la o nitrare anterioară, se alimentează la nitratorul *N-1*. După trecerea amestecului prin unu sau două nitratoare, acesta se separă în separatorul *S-1*. De aici, faza organică se trimite continuu la nitratorul următor *N-3*, iar faza acidă se trimite ca acid epuizat la depozitare. După nitrare în *N-3* și separarea în *S-2*, faza organică trece la nitratorul *N-4*, iar faza acidă este recirculată la *N-1*. În nitratorul *N-4* faza organică este tratată cu amestec sulfonitric proaspăt. După nitrare urmează separarea

în *S-3*, de unde faza acidă se recirculă la *N-3*, iar faza organică trece la spălare în sistemul *W-1 — S-6*.

Produsul nitric se spală cu apă, apoi cu soluție alcalină și, final, cu apă caldă.

Nitrarea substanțelor aromatice se poate realiza într-o succesiune de operații similare, într-un singur aparat prevăzut cu zone alternative de nitrare și separare (fig. 2.9).

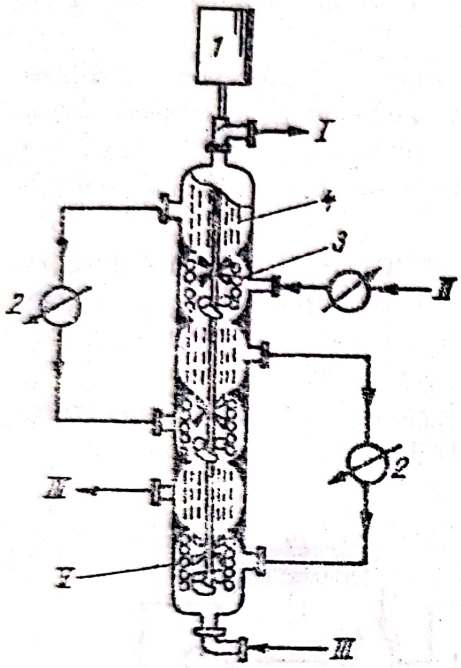


Fig. 2.9. Reactor de nitrare cu zone alternative de reacție și de separare :

1 — motor ; *2* — schimbător de căldură ; *3* — cameră de nitrare ; *4* — cameră de separare ; *I* — produs nitric ; *II* — amestec nitrant ; *III* — compus aromatic ; *IV* — acid epuizat ; *V* — apă.

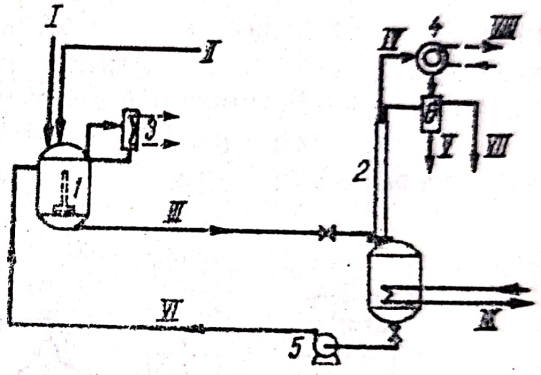


Fig. 2.10. Schema unei instalații de nitrare cu acid azotic :

1 — reactor ; *2* — coloană de distilare ; *3* — condensator de reflux ; *4* — condensator ; *5* — pompă ; *6* — decantor ; *I* — compus aromatic ; *II* — agent de nitrare ; *III* — amestec de reacție *IV* — amestec apă-nitroderivat ; *V* — nitroderivat ; *VI* — acid azotic ; *VII* — ape reziduale ; *VIII* — apă de răcire ; *IX* — abur

Agitarea se face cu ajutorul unor palete montate pe un ax comun. Separarea fazelor se realizează pe baza diferenței de densitate, faza acidă, mai grea, părăsind reactorul pe la partea inferioară.

O altă variantă tehnologică de nitrare, cu acid azotic, este prezentată în figura 2.10.

Materia primă aromatică și acidul azotic de concentrație 60—70% se alimentează continuu în reactorul *1*. După nitrare, faza organică este trimisă la coloana de distilare *2*. Produsul de vîrf al coloanei este un amestec azeotrop apă—nitroderivat, iar reziduul este un amestec acid azotic — apă, care se recirculă la reactor. Azeotropul nitroderivat — apă se separă în decantorul *6*, faza organică fiind trimisă la purificarea nitroderivatului.

Într-un brevet recent [104] se descrie un procedeu adiabat pentru obținerea derivaților mononitrici ai unor hidrocarburi aromatice și halo-

derivați care sînt stabili în prezența acidului sulfuric și lichizi în intervalul de temperatură 40—80°C. Procesul se poate conduce în reactor cu amestecare ideală sau în cascadă de reactoare. În cursul reacției amestecul se încălzește pe seama căldurii de reacție. Temperatura inițială a reacției este cuprinsă între 40—80°C, în funcție de natura substratului, iar temperatura maximă nu trebuie să depășească 140—145°C, deoarece la temperaturi mai ridicate crește cantitatea de compus dinitric. Pentru mononitrarea benzenului temperatura inițială este de 60—75°C.

Creșterea eficienței procesului de nitare se poate realiza prin :

1) scoaterea produselor din zona de reacție pe măsura formării lor ;
2) menținerea strictă a condițiilor optime de proces ;
3) scăderea la minimum a pierderilor la separare.

Se pare că efectuarea nitrării cu amestec sulfonitric în clorură de metilen corespunde acestor condiții [105]. Astfel, condițiile 1 și 3 sînt îndeplinite datorită valorilor mari ale coeficienților de distribuție a produselor în cele două faze, iar a doua condiție se rezolvă ca urmare a corespondenței dintre temperatura de fierbere a clorurii de metilen (41° C) și temperatura de reacție.

Clorura de metilen formează cu amestecul nitrant o emulsie ușor separabilă, iar solubilitatea scăzută a acidului sulfuric în clorură de metilen permite separarea unor produse nitrice de înaltă puritate.

La obținerea produșilor mononitrici în prezența acestui solvent se ating randamente de peste 90%, în condițiile folosirii unui echivalent de acid azotic. Astfel, la mononitrarea xilenului randamentul crește de la 80%, în absența CH_2Cl_2, la 95,3% în prezența acesteia. O creștere similară a randamentului, de la 85 la 95%, s-a observat la nitrarea difenilmetanului. În cazul benzenului și toluenului, prezența clorurii de metilen nu a influențat vizibil procesul.

Spre deosebire de alte procese fundamentale din industria de sinteză organică, tehnologiile proceselor de nitrare au cunoscut mai puține modificări și, în nici un caz, salturi spectaculoase. Aceasta este rațiunea pentru care în cuprinsul capitolului de față s-a considerat necesară doar prezentarea succintă a aspectelor generale, caracteristicile diverselor tenhologii concrete cu indicarea, acolo unde este cazul, a problemelor mai noi, care nu au făcut obiectul unor tratări anterioare. Pentru detaliile tehnologice care au fost descrise în literatura de specialitate românească și străină se indică referințe bibliografice.

2.6.2. NITRAREA BENZENULUI

Nitrarea benzenului se realizează continuu sau discontinuu, în aparate de tipul celor descrise anterior. Compoziția amestecului sulfonitric poate varia în funcție de condițiile de lucru. De exemplu, componentele pot fi luate în următoarele proporții :

I H_2SO_4 62,8% II H_2SO_4 53,0%

HNO_3	36,1%	HNO_3	38,9%
H_2O	1,1%	H_2O	8,1%

Temperatura de reacție variază între limite nu prea largi. Atunci cînd se folosește acid proaspăt, temperatura se menține la maximum 50°C, iar cînd se folosește acid regenerat, preparat din acid epuizat, se poate ridica la 50—55°C.

După spălarea produsului nitrat cu apă și soluție alcalină, acesta se trimite la distilare sau se folosește ca atare la fabricarea anilinei.

Din apele de spălare și acidul epuizat, nitrobenzenul reținut se separă prin extracție cu benzen care urmează a fi nitrat sau prin decantare. Întrucît cantitatea de nitrobenzen reținută în apele de spălare depinde de numărul de spălări și de cantitatea de apă folosită, este indicată reducerea acestora la strictul necesar.

Într-un brevet american[106] se descrie nitrarea continuă, azeotropă a benzenului. În vasul de reacție care conține în amestec benzen, nitrobenzen și H_2SO_4 65%, se introduc cantități stoichiometrice de benzen și acid azotic, la temperatura de 140°C și presiune 1—2 at. Pe seama căldurii de reacție are loc evaporarea și eliminarea, pe la partea superioară, a unui amestec azeotrop constituit dintr-o fază apoasă cu un conținut de HNO_3 sub 2,5% și o fază organică ce conține nitrobenzen și benzen. Azeotropul condensează și se separă prin decantare ; stratul organic se reintroduce în proces sau se îndepărtează. Pe la partea inferioară a vasului se elimină continuu produsul de reacție ce conține acid și nitrobenzen ; se separă nitrobenzenul prin decantare.

S-a comunicat, de asemenea, nitrarea benzenului și toluenului într-un reactor în film subțire, care prezintă avantajul unui transfer eficient de masă și de căldură, în condițiile unui timp mic de staționare [107].

Prepararea *m*-dinitrobenzenului din benzen se realizează în două trepte, cu amestec sulfonitric de concentrații diferite : H_2SO_4 60%, HNO_3 32%, H_2O 8%, în treapta I, și H_2SO_4 75%, HNO_3 20%, H_2O 5%, în treapta a II-a Se remarcă concentrația mai mare a acidului sulfuric în cea de a doua treaptă. De asemenea, temperatura de reacție trebuie să fie mai ridicată (90—100°C). Detalii tehnologice asupra procesului de nitrare sînt prezentate de Groggins [88] și Drimuș și colaboratorii [63].

2.6.3. NITRAREA CLORBENZENULUI

Clorbenzenul se nitrează cu amestec sulfonitric de compoziție H_2SO_4 71%, HNO_3 18%, H_2O 11%, cu un exces de acid azotic 1—2% față de stoichiometrie. Temperatura de lucru inițială este de 25—30°C, iar cea finală de 50—55°C.

Problema principală în tehnologia fabricării nitroclorbenzenului este separarea izomerilor (aproximativ 35% orto și 65% para). Acești izomeri formează un eutectic cu punct de solidificare 14,6°C, care conține 66%

izomer orto și 34% izomer para. Orice amestec al celor doi izomeri cu o altă compoziție decît a eutecticului depune cristale din acel izomer care se află în exces față de proporția din eutectic.

Întrucît amestecul care rezultă la nitrare conține mai mult *p*-nitroclorbenzen decît în compoziția eutecticului, acesta începe să cristalizeze primul, la 53—54°C. Prin răcire la circa 15°C cristalizează 49% izomer para și rămîne un eutectic format din 17% izomer para și 34% izomer orto.

Izomerii din eutectic se pot separa prin distilare la vid [63. 88].

Există, de asemenea, posibilitatea separării izomerilor prin extracție cu solvent. Date de solubilitate în diferiți solvenți sînt prezentate în tabelul 2.22 [108].

Încercările efectuate cu *n*-heptan și amestec metanol-ciclohexan nu au condus la rezultate satisfăcătoare, în special datorită problemelor de regenerare a solventului. Cele mai bune rezultate au fost obținute cu soluție apoasă de metanol (metanol 90% vol.). În acest mod s-a putut separa 75% izomer para pur, restul fiind dizolvat în solvent împreună cu izomerul orto. Separarea ulterioară se realizează prin rectificarea urmată de cristalizarea fracționată.

Tabelul 2.22.

Date de solubilitate pentru *o*- și *p*-clornitrobenzen la 20—21°C

Solvent	Izomer orto, g/100 ml	Izomer para, g/100 ml
Metanol	50,5	10,5
Soluție apoasă de metanol (90% vol.)	26,1	4,5
Etanol	54,6	9,5
Soluția apoasă etanol (90% vol.)	28,5	5,5
n-Propanol	56,2	7,9
Soluția apoasă *n*-propanol (90% vol.)	29,2	5,8
n-Butanol	35,6	6,6
Acetat de etil	138,5	49,1
Tetraclorură de carbon	112,0	28,2
Tricloretilenă	172,0	54,2
Benzen	113,0	62,2
Toluen	95,0	50,6
n-Heptan	9,2	4,05
Izooctan	7,1	2,2

2.6.4. NITRAREA TOLUENULUI

Mononitrarea toluenului se efectuează în condiții mai blînde decît nitrarea benzenului, într-o instalație similară care prezintă în plus o secție pentru separarea izomerilor. Compoziția amestecului sulfonitric variază între anumite limite, în funcție de rețeta de fabricație : H_2SO_4 (55—62%), HNO_3 (15—30%), H_2O (12,4—25%). Temperatura inițială de reacție este 20—25°C, iar cea finală de 35—38°C. Se poate folosi acidul epuizat de la o mononitrare anterioară, dar nu de la o di- sau trinitrare, întrucît apare pericolul de explozie la distilarea izomerilor, datorită urmelor de derivați di- și trinitrici aflați în acidul epuizat.

Dacă mononitrotoluenul este produsul principal, după separarea de acidul epuizat, spălare, neutralizare și spălare finală, produsul trece la

separarea izomerilor. În cazul cînd aceasta este prima treaptă de obținere a trinitrotoluenului, produsul se trece direct la dinitrare sau trinitrare.

Compoziția de izomeri a mononitrotoluenului brut este următoarea: aproximativ 60% orto, 36% para și 4% meta. Punctele de fierbere la presiunea atmosferică, respectiv, de congelare ale izomerilor sînt: *o*-nitrotoluenul (220°C; —4°C); *m*-nitrotoluen (321°C; 16°C); *p*-nitrotoluen (238°C; 51,9°C).

Separarea izomerilor mononitrotoluenului se realizează prin distilare și cristalizare. Instalația, similară cu cea folosită la separarea nitroclorbenzenilor, este prezentată în figura 2.11 [63].

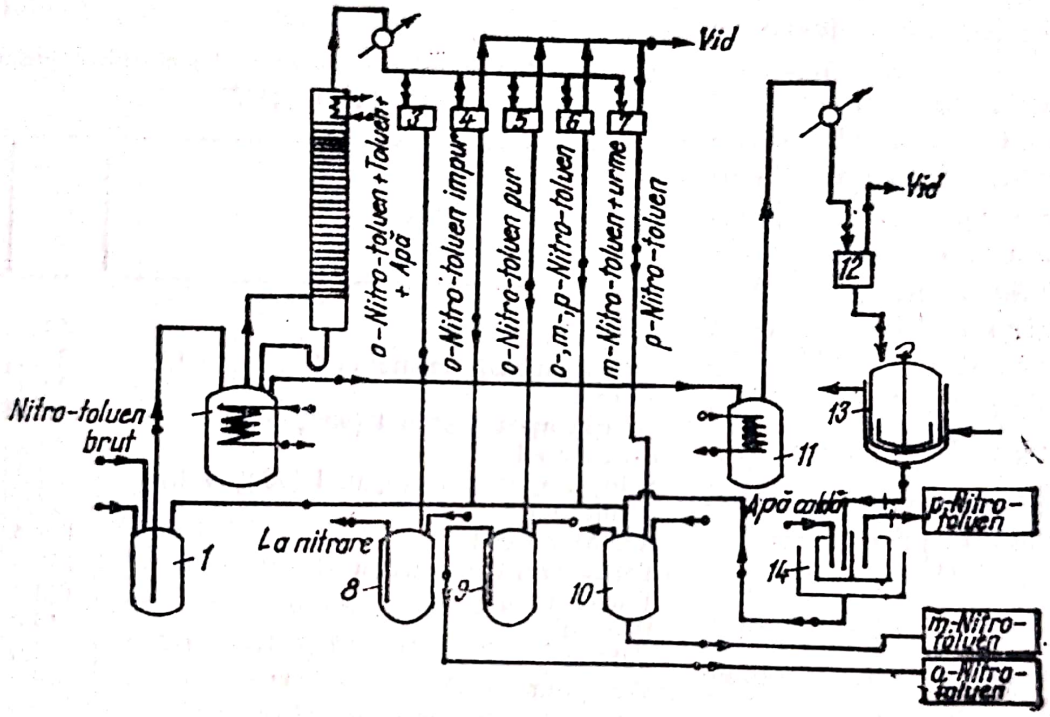


Fig. 2.11. Schema unei instalații de separare a mononitrotoluenilor

Nitrotoluenul brut se introduce în blazul *2*. Distilarea are loc inițial la presiunea atmosferică. Prima fracțiune, care distilă pînă la 130°C, conține apă, toluen și mici cantități de *o*-nitrotoluen. Această fracțiune se culege în vasul *3* și se trimite în montejusul *8*. După separarea apei, faza organică se recirculă la nitrare. Se conectează apoi instalația la vid. Prima fracțiune de distilare la vid se culege în vasul *4* și constă, în principal, în *o*-nitrotoluen impur, care se trimite la montejusul *1*. Cînd punctul de congelare al condensatului ajunge la —9°C începe distilarea *o*-nitrotoluenului pur, care, prin intermediul vasului *5* se colectează în *9*. Cînd punctul de congelare începe să scadă sub —10°C, datorită impurificării fracțiunii cu izomeri meta și para, se culege o fracțiunea în vasul *6*, care se retrimite în montejusul *1*. În continuare, punctul de congelare crește la circa 0°C, și se prinde în vasul de recepție *7* o fracțiune bogată în izomer meta, cu mici cantități de izomer para, care se trimite în rezervorul *10*. Cînd punctul de congelare a ajuns la circa 20°C se oprește distilarea. Concentrația de izomer

para în blaz este de aproximativ 80%. Reziduul din blaz se trimite în blazul *11* pentru o nouă distilare la vid. Distilatul este prins în vasul de recepție *12* și cristalizat în vasul *13*. În cristalizator, prin răcire și agitare la 20°C, cristalizează cea mai mare parte din izomerul para, lichidul rămas fiind format din izomer meta și foarte puțin orto. Izomerul para se separă prin centrifugare în centrifuga *14*. Fracțiunea bogată în izomer meta se colectează în rezervorul *10* și se prelucrează ulterior prin fracționare în vid.

Produsele nitrării o-nitrotoluenului sînt 2, 4- și 2, 6-dinitrotoluenul, în raport 2/1, cu mici cantități din ceilalți izomeri posibili. Dinitrarea are loc cu amestec sulfonitric de compoziție H_2SO_4 67—77%, HNO_3 20—23%, H_2O 3—10%, la temperaturi de 70—82°C. Conversia poate fi urmărită prin variația densității (fig. 2.12) [78].

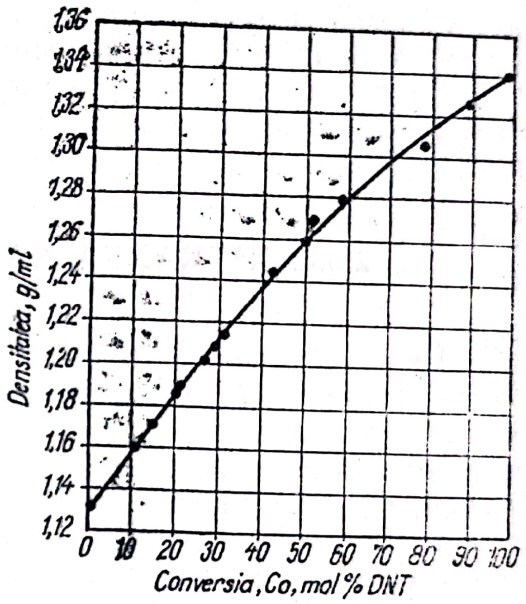


Fig. 2.12. Variația densității amestecului de reacție cu conversia la nitrarea o-mononitrotoluenului.

O metodă de purificare a amestecului de 2, 4- și 2, 6-dinitrotoluen de alte produse izomere (care se găsesc în proporție mai mică de 5%) se bazează pe reducerea impurităților cu Na_2S_2. Amestecul de dinitrotoluen se suspendă în apă, care conține disulfură de sodiu în cantitate suficientă pentru transformarea impurităților în produse solubile în apă, dar insuficientă pentru reducerea 2, 4- și 2, 6-dinitrotoluenilor (0,5 mol% Na_2S_2 față de greutatea celor doi izomeri). Procesul se conduce la o temperatură mai mare decît temperatura de topire a amestecului de dinitrotolueni (70-100°C), la pH=9—11. După răcire, precipitatul se separă. Randament =96% [109]

2.6.5. NITRAREA FENOLILOR

Nitrofenolii se pot prepara fie prin înlocuirea clorului din nitroclorderivații corespunzători, fie prin nitrare.

Nitrarea se efectuează cu acid azotic [110—112] sau amestec sulfonitric [113, 114], în instalații similare celor de la nitrarea hidrocarburilor sau, în două etape, nitrozare, urmată de oxidare cu acid azotic [115].

S-a brevetat obținerea 4-nitro-*m*-crezolului prin nitrarea directă a *m*-crezolului [116]. Nitrarea a fost efectuată prin adăugarea *m*-crezolului în acid azotic 25%, la 20°C. Precipitatul a fost extras timp de o oră, la 35—40°C, cu solvenți (eter de petrol, *n*-heptan, gazolină). Pentru purificare produsul a fost recristalizat din toluen sau apă. Randamentul 53—65%.

Pentru nitrarea fenolilor predominant în poziția para, fenolul se nitrozează în prima etapă cu acid azotos în soluție apoasă, iar apoi se oxidează cu acid azotic la nitrofenol [115, 117].

Separarea izomerilor se poate realiza prin extracție, distilare, cristalizare. De exemplu, *p*-nitrofenolul sau nitro-*m*-crezolul de înaltă puritate (>99%) se separă din amestecul de reacție de la nitrarea fenolului sau *m*-crezolului prin amestecare cu toluen, în raport 1/2—1/6, încălzire la 84°C, pentru extracția izomerilor orto și para. Apa se îndepărtează prin distilare azeotropă, iar rășinile insolubile prin decantare. La răcirea soluției la 20—30°C se depune izomerul para, care se spală cu toluen și se usucă [118].

2.6.6. NITRAREA NAFTALINEI

La nitrarea naftalinei în condiții optime produsul constă, în principal (~95%), în α-nitronaftalină. Reacția este energică și, datorită dificultăților de separare a produșilor de nitrare, se recomandă folosirea naftalinei pure. Amestecul sulfonitric conține H_2SO_4 59,55%, HNO_3 15,85%, H_2O 24,60%. Acidul epuizat (H_2SO_4 65%) poate fi folosit ca mediu de suspendare, în care caz amestecul sulfonitric are următoarea compoziție : H_2SO_4 56,6%, HNO_3 28,3%, H_2O 15,1%. În timpul adăugării acidului temperatura se menține la 35—50°C și se ridică apoi treptat la 65—70°C. Nitronaftalina se separă prin decantare, se spală, se purifică de naftalina nereacționată prin antrenare cu vapori, iar produsul brut se recristalizează din ligroină sau solvent nafta [88].

Acidul azotic din acidul epuizat poate fi utilizat la o nouă nitrare. Conform unui brevet cehoslovac [119] acidul epuizat se agită la 55—60°C cu naftalină proaspătă, care este parțial nitrată de către acidul azotic rezidual. După răcire la 30°C se separă două faze : o fază inferioară apoasă ce conține numai acid sulfuric și o fază organică ce conține mononitronaftalină.

La dinitrarea naftalinei se formează izomerii 1,5 și 1,8. Dinitrarea se realizează cu amestec sulfonitric cu compoziția : H_2SO_4 58%, HNO_3 22%, H_2O 20%, luat în exces de 20%. Amestecul sulfonitric se introduce la temperatura de circa 35°C, care apoi se ridică la 45°C, ajungînd în final la 80°C. Produsul brut conține aproximativ 25% 1,5— și 53% 1, 8-dinitronaftalină, alături de produse secundare. Amestecul de 1,5- și 1, 8-dinitronaftalină poate fi separat prin recristalizare din dimetilformamidă, dicloretan sau ciclohexanonă.

Scanned with OKEN Scanner

2.6.7. NITRAREA ANTRACHINONEI

În ultimii ani, nitrarea antrachinonei a constituit obiectul a numeroase brevete [120—132]. Nitroantrachinonele se obţin prin reacţia antrachinonei cu acid azotic sau amestec sulfonitric, cu sau fără solvent. S-a comunicat nitrarea antrachinonei cu acid azotic concentrat (98—100%), în clorură de metilen, în prezenţa perfluoralcansulfoacizilor C_1—C_{14} (de exemplu, CF_3SO_3H) [133].

Nitrarea antrachinonei cu acid azotic concentrat, la temperatură sub 70°C, a condus în principal la 1-nitro-antrachinonă. Compoziţia produsului de reacţie a fost următoarea [120]:

1-nitro-antrachinonă	68,7%
2-nitro-antrachinonă	9,1%
dinitroantrachinone	19,2%
antrachinonă	3 %

1-Nitro-antrachinonă lipsită practic de derivat 1,5-dinitric a fost obţinută prin nitrarea cu acid azotic 98% şi acid sulfuric 100% la 40°C, în mediu de solvent (CH_2Cl_2, 1,2-dicloretan, 1,2-diclorpropan), la un raport volumetric HNO_3/solvent ⩽35/65. Purificarea produsului s-a efectuat prin tratare la 75—150°C cu soluţie apoasă de sulfit de sodiu, în solvent organic (benzen, xilen, clorbenzen) [123].

S-a comunicat de asemenea nitrarea continuă a antrachinonei [122, 126, 127]. Astfel 1-nitro-antrachinona a fost preparată într-un reactor continuu, tubular, la timp spaţial ridicat (900 secunde) cu acid azotic concentrat (>96%), la 50°C şi raport molar 6—10. În aceste condiţii, amestecul de reacţie are următoarea compoziţie [126]:

1-nitro-antrachinonă	78,6%
2-nitro-antrachinonă	6,3%
1, 5- şi 1, 8-dinitro-antrachinone	8,0%
antrachinonă	5,0%

La nitrarea continuă a antrachinonei în acid sulfuric 70—90%, cu acid azotic 98%, la 20—100°C, într-o cascadă de două reactoare, sub presiune, s-a obţinut un randament de 70% 1-nitro-antrachinonă [122].

S-au obţinut 1,5- şi 1,8-dinitro-antrachinone prin nitrarea antrachinonei cu amestec sulfonitric (HNO_3 98%, H_2SO_4 100%), la 5—15°C; izomerii au fost separaţi prin cristalizare fracţionată din nitrobenzen sau *o*-nitrotoluen [129].

BIBLIOGRAFIE

1. Lupuşor Gh., Dumitrescu Sv., *Bul. Inst. Polit. Iaşi*, tom II (VI), fasc. 1—2, 131, 1956.

Scanned with OKEN Scanner

2. Lupuşor Gh., *Bul. Inst. Polit. Iaşi*, tom IV (VIII), fasc. 3—4, 197, 1958.
3. Lupuşor Gh., Lixandru T., *Bul. Inst. Polit. Iaşi*, tom VI (X), fasc. 1—2, 177, 1960.
4. Lupuşor Gh., Lixandru T., *Bul. Inst. Polit. Iaşi*, tom XI (XV), fasc. 3—4, 163, 1965.
5. Lupuşor Gh., Gorduza V., Secure V., *Bul. Inst. Polit. Iaşi.*, tom XVII (XXI) fasc. 1—2, 71, 1971.
6. Kobe K.A., Langworthy E.M., *Ind. Eng. Chem.*, 49 (5), 801, 1957.
7. Kobe K.A., Mills J.J., *Ind. Eng. Chem.*, 45 (2), 287, 1953.
8. Ujhidi A., Rapasy O., Takacs J., *Acta Chim. Sci. Hung.*, 69 (3), 349, 1971.
9. Albright L.F., *Chem. Eng.*, 9, 169, 1966.
10. Olah G.A., Lin H., *J. Amer. Chem. Soc.*, 96 (9), 2892, 1974.
11. Olah G.A., Kuhn S.J., *J. Amer. Chem. Soc.*, 84 (19), 3684, 1962.
12. Olah G.A., Kuhn S.J., Flood S.H., Evans J.C., *J. Amer. Chem. Soc.*, 84 (19), 3687, 1962.
13. Ropuszynsky S., *Roczniki Chem.*, 34, 119, 1960.
14. Brennecke H.M., Kobe K.A., *Ind. Eng. Chem.*, 48 (8), 1298, 1956.
15. Barduhn A.J., Kobe K.A., *Ind. Eng. Chem.*, 48 (8), 1305, 1956.
16. Cox P.R., Strachan A.N., *Chem. Eng. Sci.*, 27 (3), 457, 1972.
17. Narang S.C., Thompson M.J., *Aust. J. Chem.*, 28 (2), 385, 1975.
18. Kurz M.E., Yang Lin Tien A., Zahora E.P., Adams R.C., *J. Org. Chem.*, 38, 2271, 1973.
19. Hartshorn S.R., Moodie R.B., Schofield K., *J. Chem. Soc.*, B., 1256, 1971
20. Bachmann G.B., Hakama T., *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 4370, 1957.
21. Kameo T., Manabe O., *Nippon Kagaku Kaishi, J. Chem. Soc., Jap. Chem and Ind. Chem.*, 1, 195, 1974.
22. Kameo T., Nishimura S., Manabe O., *Nippon Kagaku Kaishi. J. Chem. Soc. Jap. Chem and Ind. Chem.*, 1, 122, 1974.
23. Manabe O., Kameo T., Brev. jap. Nr. 3965200/1976, *Express Informatia, Prom. Org. Sintez*, 19, 13, 1977.
24. Coon C.L., Blucher W., Hill M., *J. Org. Chem.*, 38 (25), 4243, 1973.
24. Coon C.L., Brevet S.U.A., Nr. 3714272; C. A., 78, 97303 x.
25. Kobe K.A., Pritchett P.W., *Ind. Eng. Chem.*, 44, (6) 1398, 1952.
26. Kobe K.A., Sevin H., *Ind. Eng. Chem.*, 42 (2), 352, 1950.
27. Kobe K.A., Brennecke H.M., *Ind. Eng. Chem.*, 46 (4), 728, 1954.
28. Banner T.B., *J. Chem., Soc.* B., 2, 314, 1970.
29. Olah G.A., *Synthesis*, 8, 488, 1973.
30. Suzuki H., Nakanura K., *Bull. Chem. Soc. Japan*, 43, 473, 1970.
31. Suzuki H., *Bull. Chem. Soc. Japan.*, 43, 879, 1970.
32. Cox P.R., Strachan A.N., *Chem. Eng. Sci.*, 26, 1013, 1971.
33. Hanson C., Marsland J.G., Naz M.A., *Chem. Eng. Sci.*, 29, 297, 1974.
34. Amos D.W., *Tetrahedron Lett.*, 34, 3191, 1973.
35. Fischer A., Greig C.C., *Canad. J. Chem.*, 56, 8, 1063, 1978.
36. Olah G.A., Lin Henry C., *Synthesis*, 6, 444, 1974.
37. Kozlov N.S., Klein A.G., Pulina M.S., Izv. V.U Z. S.S.S.R., *Him. i him. tehnologhia*, 17 (7), 1043, 1974.
38. Brink J.A., Norris Shreve R., *Ind. Eng. Chem.*, 46 (694), 1954.
39. Adamek M., Dolczalova L., Remes M., *Chem. Prum.*, 44 (6), 259, 1969.
40. Stoeckelmann G., Brev. R.F.G. Nr. 204516/1973; C.A., 79, 115367 y
41. Szekely I., Brev. germ., Nr. 2252013/1973; C.A., 79, 31740 b.
42. Urbanski T., Zylovski J., *Bull. Acad. Pol. Sci.*, 15 (1), 7, 1967.
43. Arient J., Podstata J., *Collection Czechoslov., Chem. Commun.*, 39, 3117, 1974.
44. Kishore K., Upadnyaya S.N., *J. Indian Chem. Soc.*, 47 (8), 727, 1970.
45. Rastogi R.P., Munjal N.L., *Indian J. Chem.*, 4, 463, 1966.
46. Grabovskaia J.E., Vinnik M.J., *J. Fiz. Him.*, 4, 901, 1969.
47. Brevet francez Nr. 2357508/1978; *Ref. j. him.*, 4H 165 π, 1969.
48. Nabar V.B., Kudav N.A., *Indian J. Chem.*, 15B (1), 89, 1977.
49. Majumdar M.P., Kudav N.A., *Indian J. Chem.*, 14B (12), 1012, 1976.

Scanned with OKEN Scanner

95. Hanson C., Marsland J.G., Wilson G., *Chem. Eng. Sci.*, 26, 1513, 1971.
96. Sharma M.M., Danckwerts P.W., *Brit. Chem. Eng.*, 15, 522, 1970.
97. Westheimer F.H., Kharasch M.S., *J. Amer. Chem. Soc.*, 68, 1871, 1946.
98. Vinnick M.J., Grabovskaia Z.E., Arzamoskova L.M., *J. Fiz. Him.* 41, 1107, 1967
99. Hartshorn S.R., Ridd J.H., *J. Chem. Soc. B.*, 1063, 1968.
100. Brickman M., Ridd J.H., *J. Chem. Soc.*, 6845, 1965.
101. Hartshorn S.R., Ridd J.H., *J. Chem. Soc. B.*, 1068, 1968.
102. Planovski A.N., Gurevici D.A., *Apparatura promîşlenosti poliproductov i krasitelei*, Moskva, 1961.
103. Albright L.F., *Chem. Eng.*, 73 (10), 161, IB, 1966.
104. Alexanderson V., Trecek J.B., Vanderwaart C.M., Brev. S.U.A., Nr. 4021418/1977; *Express Informatia, Prom. Org. Sintez.*, 47, 11, 1977.
105. * * * *Chem. Technol.*, 7 (10), 626, 1977.
106. Dassel M.W., Brev. S.U.A., Nr. 3928457/1974; *Ref. J. Him.*, 17 H 198π, 1976.
107. Ujhidy A., Babos B., Heil B., *Chem. Technik*, 22 (12), 744, 1970,
108. Hanson C., Patel A.N., Chang-Kakoti D.K., *J. Appl. Chem.*, 17 (6), 169, 1967.
109. Rosenblatt D.H., Dennis W.H., Brev. S.U.A., Nr. 3931347/1974; *Ref. j. him.*, 19 H 122π, 1976.
110. Hoch H., Quadbeck-Seeger H.J., Brev. R.F.G., Nr. 2262853/1974; *Ref. j. Him.* 11 H 208 π, 1975.
111. Burlakova T.I., Gerţberg L. Ya, *Him. Prom.*, 646, 1962.
112. Vertupier R.H., Vaganay J., Emeury J.M., Brev. francez, Nr. 213089/1972; *Ref. j. him.*, 8 H 142 π, 1976.
113. Quadbeck-Seeger H.J., Hoch H., Brev. R.F.G., Nr. 2262854/1974; *Ref. j. him.*, 7 H 220 π, 1976.
114. Callister J.D., Charlie C.G., Brev. S.U.A., Nr. 3642913/1972; *Ref. j. him.* 23 H 141, 1972.
115. Brevet D.A.T., Nr. 125788/1973; *Ref. j. him.*, 13 H 186 π, 1974.
116. Brevet R.F.G., Nr. 1917312/1970; C.A., 73, 120316 m, 1970.
117. Carosina L.E., Brev. R.F.G., Nr. 2231157/1973; C.A. 78, 110885k, 1973.
118. Whitte H.V., Brev. S.U.A., Nr. 3894096/1975; Ref. j. him., 7 H 189π, 1976.
119. Nee R., Brev. cehoslovac Nr. 149270/1973; C.A. 79, 146295c, 1973.
120. Szekely I., Brev. R.F.G., Nr. 2252013/1973; C.A. 79, 31740 b, 1973.
121. Toth J., Brev. R.F.G., Nr. 2227340/1972; C.A., 78, 58147e, 1973.
122. Stoeckelmann G., Bruenemann H., Ackermann O., Brev. R.F.G., Nr. 2204516/1973, C.A. 79, 115367, 1973.
123. Vogel A., Brev. R.F.G., Nr. 2259074/1974; *Ref. j. him.*, 11 H 224 π, 1975.
124. Thiem K.W., Auge W., Neef R., Brev. R.F.G., Nr. 2253016/1974; *Ref. j. him.*, 11 H 227 π, 1976.
125. Yamada E., Fukasawa A., Masaki S., Brev. S.U.A., Nr, 40454541/1975 *Ref. j. him.*, 9 H 330 π, 1978
126. Brevet R.F.G., Nr. 2241627/1974; C.A. 80, 145908p, 1974.
127. Brevet R.F.G., Nr. 2233185/1974; C.A. 80, 1082616b, 1974.
128. Hohmann W., Brev. R.F.G., Nr. 2351590/1975; *Ref. j. him.*, 1 H 176 π, 1976.
129. Yamada E., Tamada M., Nobuoka K., Brev. R.F.G., Nr. 2248704/1973; C.A. 79, 5178e, 1973.
130. Fukazawa A., Yamada E., Akamatsu T., Brev. japonez 76-39959/1976; C.A., 85, 148564e, 1976.
131. Bruenemann H., Stoeckelmann G., Hawkes G.L., Brev. R.F.G., Nr. 2450255/1976; C.A., 85, 181958s, 1976.
132. Tare J.P., Chivate M.R., *A. I. Ch. E. Symp. Ser.*, 72 (153), 95, 1976; C.A., 85, 179551k, 1976.
133. Eilingsfeld H., Banteb K.H., Brev. R.F.G., Nr. 2227168/1973; *Ref. j. him.*, 20, H 284 π, 1974.

Scanned with OKEN Scanner

3. SULFONAREA

3.1. ASPECTE GENERALE

Sulfonarea se definește ca procesul de introducere a uneia sau mai multor grupe sulfonice, $-SO_3H$, sau clorsulfonice, $-SO_2Cl$, în molecula unui substrat organic.

$$Ar-H+HOSO_3H \longrightarrow Ar-SO_3H+H_2O$$
$$Ar-H+HOSO_2Cl \longrightarrow Ar-SO_2Cl+H_2O$$

Introducerea grupei $-SO_2Cl$ se numește *clorosulfonare*, dar reprezintă, de fapt, un caz particular al sulfonării.

Sulfonarea este unul din mijloacele cele mai larg folosite pentru modificarea proprietăților unui compus organic, în special în ceea ce privește solubilitatea, sau pentru obținerea unor noi compuși prin înlocuirea grupei sulfonice cu alți substituenți.

Derivații sulfonici se utilizează fie sub forma acidului liber, $ArSO_3H$, fie sub forma sărurilor alcaline. Una din principalele direcții de transformare a arilsulfonaților este topirea alcalină, prin care se obțin fenoli : fenol, rezorcină, α- și ß- naftol, hidroxiantrachinone, 8-hidroxichinoline.

O altă direcție, nu mai puțin importantă, este sinteza coloranților (tabelul 3.1.). Sulfoclorurile își găsesc aplicații în fabricarea sulfamidelor sau ca agenți de acilare.

3.2. AGENȚI ȘI CATALIZATORI DE SULFONARE

Principalii agenți de sulfonare sînt : acidul sulfuric de diferite concentrații (92—93%, 98—100%), oleum-ul și trioxidul de sulf.

Spre deosebire de alte procese, reacția de sulfonare este reversibilă :

$$ArH+H_2SO_4 \rightleftharpoons ArSO_3H+H_2O$$

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 3.1.

Domeniile de utilizare ale unor derivați sulfonici aromatici

Intermediarii sulfonați	Domeniul de utilizare
Acid benzensulfonic	Fabricarea fenolului
Acid *m*-benzendisulfonic	Fabricarea rezorcinei
Acid *p*-clorbenzensulfonic	Sinteza acizilor *o*-nitro- și *o*-aminosulfonici
Acid *p*-toluensulfonic	Catalizator în sinteze organice
Acid 2,4-toluen-disulfonic	Sinteza colorantului Albastru viu acid
Acid 4-nitro-toluen-2-sulfonic	Sinteza acidului diaminostilbendisulfonic(DAS)
Acizi α- și β-naftalinsulfonici	Fabricarea α- și β-naftolului
Acid 1-antrachinon-sulfonic	Sinteza 1-clor- și 1-amino-antrachinonei
Acid 2-antrachinon-sulfonic	Sinteza 2-amino-antrachinonei
Acid 3-nitrobenzen-sulfonic	Fabricarea acidului metanilic
Acid 2-naftol-6-sulfonic (Ac. Schäffer)	Fabricarea coloranților azoici
Acid 2-naftol -3,6-disulfonic (acid R)	Fabricarea coloranților azoici
Acid 2-naftol-6,8-disulfonic (acid G)	Fabricarea coloranților azoici
Acid *p*-aminobenzensulfonic (acid sulfanilic)	Fabricarea coloranților azoici
Acid *m*-aminobenzensulfonic (acid metanilic)	Sinteza *m*-aminofenolului
p-Acetamidobenzen-sulfoclorura	Fabricarea sulfamidelor
Alchilbenzensulfonați	Fabricarea agenților activi de suprafață

Relativa ușurință a hidrolizei acidului sulfonic la compusul de plecare afectează compoziția produsului final. Prin scăderea concentrației acidului sulfuric scade viteza reacției de sulfonare și crește viteza reacției de hidroliză, cu modificarea corespunzătoare a echilibrului. Prin diluarea acidului sulfuric viteza de reacție scade continuu, încetînd practic la o anumită concentrație limită a acestuia, exprimată în procente SO_3, numită π *de sulfonare*. Cu cît substratul se sulfonează mai ușor, cu atît π de sulfonare este mai mic. Acidul sulfuric de concentrație π aflat în masa de reacție la sfîrșitul sulfonării este acid epuizat. Valoarea π de sulfonare este funcție de natura substratului și de numărul grupelor sulfonice ce urmează a fi introduse.

Astfel, pentru introducerea unei singure grupe sulfonice în molecula benzenului factorul π este egal cu 66,4, în timp ce pentru obținerea derivatului disulfonic al naftalinei este de circa 82. La introducerea unei grupe sulfonice în molecula nitrobenzenului și *p*-nitrotoluenului factorul π este de aproximativ 82. Aceste valori nu trebuie considerate ca valori absolute întrucît depind și de condițiile de lucru, în special de temperatură și de timpul de reacție [1].

Pe de altă parte, creșterea concentrației agentului de sulfonare peste limita necesară facilitează reacția secundară de formare a sulfonelor [2]:

$$ArSO_3H + 2H_2SO_4 \rightleftharpoons ArSO_2^+ + H_3O^+ + 2HSO_4^-$$
$$ArSO_2^+ + ArH \rightarrow ArSO_2Ar + H^+$$

Sulfonarea cu SO_3 liber are loc conform ecuației:

$$ArH + SO_3 \rightarrow ArSO_3H$$

Trioxidul de sulf este un agent de sulfonare extrem de energic. Viteza de reacție mare și efectul termic ridicat fac necesară diluarea sa cu un gaz inert sau operarea în mediu de solvent [3].

Limitele de variație ale concentrației oleum-ului utilizat la sulfonare depind de natura substratului și a produsului dorit și de condițiile de lucru. În mod curent se utilizează oleum-uri de 25 și 65% SO_3 liber, care sînt lichide la temperatura ordinară și se manipulează ușor ; oleumul cu 40% SO_3 liber este solid și necesită încălzire înainte de utilizare. Structura oleumului variază în funcție de conținutul de SO_3 (tabelul 3.2) [4].

Tabelul 3.2.

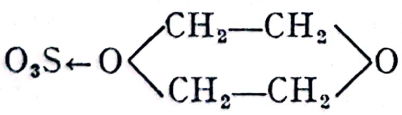
Structura oleum-ului în funcție de conținutul de SO_3

Fracția molară SO_3 în H_2SO_4	Compoziția
0,00	H_2SO_4 pur
0,33	$H_2S_2O_7$ și $HS_2O_7^-$ în părți egale
0,45	Apare SO_3 molecular
0,55	$H_2S_2O_7$ și $HS_2O_7^-$ în cantități maxime; dispare H_2SO_4 molecular
0,65	Apare trimerul SO_3
1,00	SO_3 pur (80% monomer, 20% trimer)

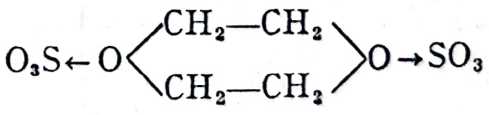
Acidul clorsulfonic poate conduce atît la derivatul sulfonic cît și la sulfoclorură. Acidul sulfonic se obține în cazul folosirii rapoartelor echimoleculare substrat/acid clorsulfonic. Pentru obținerea sulfoclorurilor este necesar un exces mare de acid clorsulfonic (raport molar 4—5).

Cîteva exemple de sulfonări ale compușilor aromatici sînt prezentate în tabelul 3.3.

Datorită acțiunii oxidante puternice a anhidridei sulfurice în unele cazuri se evită folosirea acesteia ca atare și se efectuează sulfonarea cu un compus de adiție SO_3-dioxan sau SO_3-piridină. În funcție de raportul între dioxan și SO_3 se pot obține două combinații ale acestora : *I* (exces de dioxan) și *II* (exces de SO_3)



I



II

Combinația dioxan — SO_3 se dovedește avantajoasă în special pentru sulfonarea directă a hidrocarburilor policiclice, antracen [35, 36], fenantren [41], cînd se obțin cu preponderență derivații monosulfonici.

Se citează, de asemenea, sulfonarea în catena laterală a 9-metil- și 9, 10-dimetil-antracenului [42].

Sulfonarea toluenului, *m*- și *p*-xilenilor și a mezitilenului cu complex dioxan—SO_3 în dicloretan a condus la randamente aproape cantitative în derivații monosulfonici corespunzători [43].

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 3.3

Agenți și catalizatori de sulfonare

Compusul supus sulfonării	Agentul de sulfonare	Catalizatorul	Produsul	Bibliografie
Benzen	Oleum 25%	—	Acid benzensulfonic	5
Benzen	H_2SO_4	—	Acid benzensulfonic	6,7
Benzen	Oleum > 50%	—	Acid *m*-benzendisulfonic	8
Benzen	SO_3	—	Acid benzensulfonic	9
Benzen	HSO_3Cl	—	Acid benzensulfonic	10
Clorbenzen	Oleum 22,4%	—	Acid clorbenzendisulfonic	11
Brombenzen	H_2SO_4 100%	—	Acid *p*-brombenzensulfonic	12
Fluorbenzen	Oleum 10%	—	Acid *p*-fluorbenzensulfonic	13
Nitrobenzen	SO_3	$(NH_4)_2SO_4$, acid acetic sau amine terțiare	Acid *m*-nitrobenzensulfonic	14
p-Nitroclorbenzen	Oleum	—	Acid 1-clor-4-nitrobenzen-2-sulfonic	15
Toluen	H_2SO_4 > 85%	—	Acid *p*-toluensulfonic	16
Toluen	SO_3 în SO_2 lichid	—	Acid *p*-toluensulfonic	17,18
Toluen	Oleum 10%	—	Acid *p*-nitrotoluensulfonic	19
m-Clor-toluen	H_2SO_4 100%	—	Acid clortoluensulfonic	20
p-Bromtoluen	Oleum	—	Acid bromtoluendisulfonic	21
Clornitrotolueni	Oleum 30%	—	Acizi clornitrotoluensulfonici	22
o- și *m*-Xilen	H_2SO_4	—	Acizi monosulfonici	23
p-Xilen	H_2SO_4 72—89%	—	Acidul monosulfonic	24
Etilbenzen	H_2SO_4 100% oleum	—	Acizi *-o- m-* și *p*-etilbenzensulfonici	25,26
Alchilbenzeni	H_2SO_4 98%	—	Acizi alchilbenzensulfonici	27
Dodecilbenzen	SO_3—aer	—	Acid dodecilbenzensulfonic	28,29
Naftalină	H_2SO_4	Sulfați ai metalelor alcaline	Acizi α- β-și dinaftalinsulfonici	30
Naftalină	SO_3 în dicloretan	—	Acizi mononaftalinsulfonici	31
Naftalină	H_2SO_4	—	Acid β-naftalinsulfonic	32
Naftalină	H_2SO_4-nitrobenzen	—	Acizi α- și β-naftalinsulfonici	33
Naftalină	HSO_3Cl-tetracloretan	—	Acizi 1,5-naftalindisulfonici	34
Antracen	SO_3-dioxan	—	Acid 9-antracen-sulfonic	35,36
Fenol	HSO_3Cl-dicloretan	—	Acid *p*-fenolsulfonic	37
Anilină	1,4-Benzendisulfonilclorură	—		38
1-Amino-antrachinonă	Oleum	H_3BO_3, B_2O_3 sau HBO_2	Acid 1-amino-2-antrachinonsulfonic	39
3,6- și 1,6-Dinitrocarbazol	HSO_3Cl	PCl_5, P_2O_5 $POCl_3$	Mono- și disulfocloruri	40

Utilizarea eficientă a acestui agent este condiționată de temperatura de lucru care, datorită instabilității combinației SO_3—dioxan, nu trebuie să depășească 75°C. Pe de altă parte, la scăderea temperaturii devine necesară prelungirea timpului de reacție.

Cu ajutorul combinației piridină—SO_3, un agent de sulfonare mai blînd, se obțin derivați mono- și disulfonici ai compușilor heterociclici:

Scanned with OKEN Scanner

furan, pirol, indol, tiofen. Se mai citează, de asemenea, sulfonarea compușilor organici cu combinații SO_3—, amine primare sau secundare [44].

Introducerea catalizatorilor în unele reacții de sulfonare are ca scop fie facilitarea reacției în sensul îmbunătățirii randamentului, accelerării reacției și scăderii temperaturii de lucru, fie dirijarea substituentului în anumite poziții. Formarea sulfonelor ca produse secundare la sulfonarea benzenului cu acid sulfuric monohidrat este diminuat în prezența acizilor carboxilici C_2—C_8, sulfatului de sodiu, piridinei sau bentonitei tratată cu acid.

Adăugarea de sulfat de sodiu diminuează marcant formarea acidului 3,3'-disulfonic al difenilsulfonei care se formează, de obicei, la sulfonarea benzenului cu oleum la acid *m*-benzendisulfonic. Astfel, Sestov și Osipova [45] au remarcat scăderea procentului de acid 3,3'-disulfonic al difenilsulfonei de la 24,3%, în absența sulfatului de sodiu, pînă la 1,71%, în prezența sulfatului de sodiu (0,5 mol/mol benzen) la 160°C. În același timp, sulfatul de sodiu determină încetinirea reacției, dar acționează în acest sens și asupra vitezei reacțiilor secundare.

Adăugarea sulfatului de sodiu are un efect favorabil și asupra sulfonării naftalinei cu acid sulfuric concentrat (93%) la acid ß-naftalinsulfonic, în sensul scăderii cantității de acid α-naftalinsulfonic și suprimării formării acizilor disulfonici [30].

Acidul acetic inhibă formarea sulfonelor, fără a le suprima complet [17].

Adăugarea de mercur modifică în unele cazuri orientarea grupei sulfonice, ceea ce prezintă o importanță practică deosebită pentru sulfonarea antrachinonei. Astfel, la sulfonarea antrachinonei cu acid sulfuric în absența mercurului se formează numai derivatul ß-sulfonic, în timp ce în prezența acestuia se obține în exclusivitate acidul α-antrachinonsulfonic. Acțiunea catalitică a mercurului, în acest caz, se explică prin formarea unui intermediar organo-mercuric care suferă ulterior înlocuirea mercurului cu o grupă sulfonică:

$$C_{14}H_8O_2 + HgSO_4 \rightarrow (C_{14}H_7O_2)HgSO_4H$$

$$(C_{14}H_7O_2)HgSO_4H + SO_3 \rightarrow (C_{14}H_7O_2)SO_3H + HgSO_4$$

Efectul catalitic al mercurului se manifestă numai la sulfonarea cu oleum sau SO_3; se pare că prezența apei în agentul de sulfonare inhibă formarea intermediarului organo-mercuric.

O acțiune similară, de orientare a grupei sulfonice în poziția α a antrachinonei, este prezentată de oxidul de taliu.

La sulfonarea hidroxiantrachinonelor grupările fenolice libere se blochează prin adăugarea de acid boric, în scopul prevenirii reacțiilor secundare de oxidare. În cazul alizarinei, acidul boric dirijează grupa sulfonică în poziția 3.

Într-un brevet recent [39] este descrisă sulfonarea 1-aminoantrachinonei cu SO_3 în mediu de acid sulfuric, în prezența unor compuși ai borului (H_3BO_3, B_2O_3 sau HBO_2). Prin interacțiunea acestora cu SO_3 și H_2SO_4 se formează $HB(HSO_4)_4$.

Pentru asigurarea unui mediu mai fluid și facilitării agitării prin micșorarea vîscozității, reacția de sulfonare se conduce, în numeroase cazuri, în mediu de solvent. În acest caz, noțiunea de solvent are o accepțiune mai largă, în sensul că nu întotdeauna se realizează un mediu omogen, ci doar o suspensie, solventul fiind agentul de suspendare. Deși acidul sulfuric în exces poate îndeplini cu ușurință rolul unui solvent cu vîscozitate mică, utilizarea sa în acest scop este neindicată, datorită dificultăților de separare de derivații sulfonici.

Derivații halogenați sînt solvenți relativ inerți, destul de ieftini, și ușor separabili din amestecul de reacție. Astfel, *o*-diclorbenzenul este utilizat pentru sulfonarea aminelor aromatice. Alți solvenți clorurați utilizați în sulfonare sînt : clorura de metilen, cloroformul, tetraclorura de carbon, di-, tri- și tetraclor—etanul. Se mai pot utiliza, de asemenea, triclor- și tribrombenzenul, hexaclorbenzenul, decalina, nitrobenzenul.

Un solvent cu calități deosebite pentru sulfonare este SO_2 lichid. Acesta este ușor accesibil, ieftin, inert, neinflamabil și miscibil atît cu mulți compuși organici cît și cu agenții de sulfonare. Punctul de fierbere scăzut (—10°C) sugerează utilizarea sa și ca agent termic, în sensul preluării căldurii de reacție prin evaporare. Dificultățile utilizării acestui solvent sînt legate de acțiunea de corodare puternică a aparaturii de recuperare și de necesitatea de operare sub presiune, la temperaturi de peste —10°C. Se utilizează, în special la sulfonările cu anhidridă sulfurică.

La sulfonarea cu complex piridină—SO_3, solventul poate fi piridina în exces.

Întrucît solvenții utilizați nu sînt întotdeauna complet inerți atît față de reacția de sulfonare cît și față de unele reacții secundare (de exemplu, oxidare), este necesar ca la alegerea solventului să se țină seama de ușurința relativă de sulfonare a substratului în raport cu solventul. De asemenea, temperatura de operare trebuie să fie sub limita de degradare a solventului.

3.3. FACTORII CARE INFLUENȚEAZĂ SULFONAREA

3.3.1. FACTORI TERMODINAMICI

În funcție de condițiile de lucru, în special de temperatură, reacțiile de sulfonare se pot desfășura atît reversibil cît și ireversibil. Desfășurarea reacției în condițiile reversibilității determină deseori orientarea substituției în nucleul benzenic contrar regulilor clasice cunoscute. Astfel, la temperaturi joase acizii sulfonici nu hidrolizează, iar reacția este practic ireversibilă ; la temperaturi ridicate apare reacția de hidroliză modificîndu-se concomitent distribuția de izomeri. Acest fapt prezintă o importanță tehnică deosebită deoarece capacitatea de a modifica distribuția de izomeri în produsul final variind, condițiile de desfășurare a reacției oferă posibilitatea

de obținere a unor compuși chimici utili, care nu se produc în prezent, datorită procentelor foarte mici în care apar în amestecul de izomeri în condițiile normale ale procesului.

Acidul *m*-toluensulfonic, de exemplu, este greu accesibil industrial datorită procentajului său scăzut în amestecul de izomeri, rezultat în condițiile normale de sulfonare a toluenului. Cu toate acestea, o serie de autori [46—50] au arătat că prin alegerea adecvată a condițiilor de operare poate fi realizată o creștere considerabilă a randamentului în acest izomer. Sprîskov a sugerat că această creștere a randamentului se datorește reversibilității reacției de sulfonare favorizată de creșterea temperaturii și concentrației acidului, ceea ce indică că limita de variație a distribuției izomerilor este determinată de echilibrul termodinamic care favorizează izomerul meta mai stabil.

Distribuția izomerilor la sulfonarea toluenului este determinată de stabilitatea relativă a complecșilor π și σ formați între substrat și agentul electrofil și de factorii sterici. Astfel, din punct de vedere al densității electronice, în nucleul aromatic sînt favorizați izomerii orto și para ; datorită împiedicării sterice din poziția orto izomerul para se formează preponderent. Rezultatul final este un produs ce conține mult izomer para, puțin orto și foarte puțin meta. Totuși, factorul cel mai important în determinarea distribuției de echilibru a izomerilor în reacțiile reversibile este energia liberă relativă care se corelează cu echilibrul termodinamic.

Hidrolizînd acidul toluensulfonic la 200°C, pînă la atingerea echilibrului, Sprîskov [48] a găsit că în produsul de reacție de găsește 54% acid *m*-toluensulfonic, 40% acid *p*-toluensulfonic și 6% acid *o*-toluensulfonic, în timp ce la 100°C proporțiile celor trei izomeri au fost 3,4%, 80,0% și, respectiv, 16,6%. Acest fapt evidențiază energia mai scăzută a izomerului meta și indică posibilitatea creșterii cantității acestuia prin alegerea acelor condiții de sulfonare care să faciliteze apropierea de echilibru și să minimalizeze reacțiile secundare.

O creștere considerabilă a cantității de izomer meta din produsul de reacție de la sulfonarea toluenului a fost obținută prin încălzire și menținerea, după timpul de reacție, la 75°C, timp de mai multe ore (tabelul 3.4) [46].

Studiind reacția de sulfonare a clorbenzenului, Kaciurin și Sprîskov [50] au investigat și procesul de izomerizare a acizilor *m*- și *p*-sulfonici,

Tabelul 3.4.

Variația în timp a compoziției de echilibru a amestecului de izomeri toluensulfonici

Timp de menținere la 75°C	Conversia toluenului, %			
	orto	meta	para	total
0	28,2	5,46	50,0	83,7
36	16,2	11,27	45,6	73,1
56	9,0	18,46	39,3	66,8

Scanned with OKEN Scanner

care are loc prin hidroliza acidului sulfonic și resulfonarea clorbenzenului format :

$$p\text{-Cl—C}_6\text{H}_4\text{—SO}_3\text{H} \underset{k_m}{\overset{k_p}{\rightleftarrows}} m\text{—Cl—C}_6\text{H}_4\text{—SO}_3\text{H}$$

Constanta de echilibru între izomeri este :

$$K = \frac{k_p}{k_m} = \frac{x_m}{x_p} = \frac{x_{mech}}{x_{pech}} \tag{3.1}$$

Valorile medii ale constantei de echilibru, la diferite temperaturi, pentru izomerizarea acizilor benzensulfonici sînt cuprinse în tabelul 3.5.

Tabelul 3.5.

Valorile medii ale constantelor vitezelor de izomerizare ale acizilor clorbenzensulfonici

Temperatura, K	K	$k=k_m+k_p$	k_m	k_p
494,7	1,22	0,198	0,089	0,109
493,3	1,19	0,164	0,075	0,089
477,0	1,19	0,042	0,019	0,023
458,7	1,08	0,0095	0,0046	0,0049

3.3.2. FACTORI CINETICI

Desfășurarea procesului de sulfonare este influențată de mai mulți factori : temperatura, timpul de reacție, concentrația agentului de sulfonare, raportul molar agent de sulfonare/substrat, intensitatea agitării, solvent și catalizator.

Ca și în cazul celorlalte procese, acești factori se află în strînsă corelație. Astfel, Broyles și Eckert [46] au dedus o ecuație de regresie pentru variația conversiei toluenului la acid *m*-toluensulfonic, în funcție de condițiile de reacție :

$$Y = 7{,}43 + 1{,}96\left(\frac{T-70}{5}\right) + 2{,}57\left(\frac{C_a-92{,}45}{1{,}95}\right) + 1{,}43\left(\frac{\tau-2{,}5}{0{,}5}\right) + 0{,}08\left(\frac{R-2{,}25}{0{,}75}\right) + 0{,}84\left(\frac{A-18{,}75}{6{,}25}\right) \tag{3.2}$$

în care : Y reprezintă conversia toluenului la acid *m*-toluen sulfonic ;

T—temperatura;

R—raportul molar acid sulfuric/toluen ;

C_a—concentrația acidului, % greutate ;

τ—timpul de reacție, ore ;

A—timpul de adăugare a acidului sulfuric, exprimat în procente față de timpul total.

3.3.2.1. Influența concentrației agentului de sulfonare

Variația concentrației agentului de sulfonare afectează natura produsului de reacție (acid mono- sau polisulfonic), distribuția de izomeri și viteza de reacție. Astfel, în cazul sulfonării *o*-xilenului, la o temperatură dată, raportul între izomerii trei- și patru- monosulfonici crește considerabil cu creșterea concentrației acidului sulfuric pînă la 95%, după care scade (tabelul 3.6) [23].

Tabelul 3.6.

Variația raportului izomerilor cu concentrația H_2SO_4 la sulfonarea *o*-xilenului

Concentrația H_2SO_4%	Acid 3-sulfonic/Acid 4-sulfonic				
	5°C	25°C	50°C	80°C	100°C
70,9	—	0,091	—	—	—
72,4	—	0,093	0,079	0,072	0,057
78,1	0,216	0,188	0,153	0,126	—
80,6	—	0,261	0,208	0,156	0,107
82,3	—	0,316	0,265	—	0,127
84,8	—	0,438	0,351	0,233	—
86,5	0,616	0,552	0,432	0,303	0,204
90,3	0,760	0,693	—	0,387	—
93,7	—	0,783	—	—	—
98,9	—	0,700	—	—	—

Distribuția izomerilor la sulfonarea meta-xilenului la temperatura de 25°C, în condițiile variației concentrației acidului sulfuric, este prezentată în tabelul 3.7.

Tabelul 3.7.

Distribuția izomerilor la sulfonarea *m*-xilenului la 25°C

Concentrația H_2SO_4,%	Distribuția de izomeri,%		
	Acid 2-sulfonic	Acid 4-sulfonic	Acid 5-sulfonic
78,6	0,6	98,7	0,6
82,3	1,6	97,6	0,8
86,5	3,2	96,0	0,9
90,3	7,5	91,6	0,9
92,9	9,3	89,7	1,0
96,5	12,6	86,1	1,3

Valoarea π de sulfonare este diferită în funcție de natura produsului urmărit. Pentru monosulfonarea naftalinei, de exemplu la 160°C, π= 52, în timp ce pentru disulfonare π=80. În sulfonarea benzenului la 100°C, π=66,4 la monosulfonare și π=82 la disulfonare.

Scanned with OKEN Scanner

3.3.2.2. Influența temperaturii și duratei

Influența temperaturii și duratei reacției se manifestă asupra vitezei de reacție și asupra numărului și poziției grupelor sulfonice.

Sulfonarea clorbenzenului cu oleum 22,4%, la 150—200°C, conduce în principal la acid 1-clor-2, 4-benzendisulfonic (98—100%). La temperaturi mai ridicate (peste 200°C) se formează și izomerii 1, 2, 5 — și 1, 3, 5-, ca urmare a procesului de izomerizare. La 260°C amestecul conține pînă la 73 % izomer 1,3, - [11].

La sulfonarea brombenzenului cu H_2SO_4 100%, la temperaturi cuprinse între 100—151°C, produsul de sulfonare constă, practic, numai în acid *p*-brombenzensulfonic. La 170—240°C apare izomerul meta în proporție ce crește cu temperatura și cu durata reacției pînă la echilibru. După cercetători sovietici [12], la sulfonarea cu acid sulfuric 88,5% echilibrul se atinge după un timp ce depinde de temperatură : 14 ore la 220°C sau 6 ore la 240°C.

Investigarea influenței temperaturii asupra procesului de sulfonare continuă a naftalinei pe un interval de te peratură de 140—183°C a indicat faptul că disulfonarea are loc în mai mare măsură decît în procesul discontinuu. Între 163 și 188°C conținutul de acid α -naftalinsulfonic nu se modifică cu variația temperaturii. La temperaturi de peste 180°C se formează sulfone; formarea acestora poate fi limitată prin reducerea duratei procesului.

Influența duratei reacției asupra conținutului de acizi sulfonici în masa de reacție, la sulfonarea discontinuă a naftalinei, este ilustrată în tabelul 3.8 [51].

În general, creșterea temperaturii de reacție determină. pînă la o anumită limită, creșterea vitezei de reacție. Variația constantelor de viteză de ordin pseudounu la sulfonarea antracenului și fenantrenului cu acid sulfonic 94% în condițiile unui exces mare de acid sulfuric (raport molar 100/1) este prezentată în tabelul 3.9 [52].

În general, sulfonarea naftalinei la temperatură mai joasă conduce la acid α-naftalinsulfonic, iar la temperatură mai ridicată la acid ß -naftalinsulfonic.

Tabelul 3.8.

Influența duratei reacției asupra conținutului de acizi sulfonici la sulfonarea discontinuă a naftalinei, la 160°C

Durata reacției, min	Conținutul de acizi,%	
	Monoacizi	Diacizi
20	75,2	4,1
40	71,8	4,1
60	69,2	6,5
120	68,7	10,4
180	68,5	10,8
300	68,2	15,0
330	62,3	19,2

Studiul sulfonării naftalinei cu anhidridă sulfurică în dicloretan a evidențiat faptul că distribuția izomerilor α—și β-naftalinsulfonici este o funcție marcantă de temperatură (fig. 3.1.) [31].

Astfel, la temperatura de —5°C s-a atins un randament de 90% în acid α -sulfonic după numai 20 min ; în aceste condiții nu s-a format acid ß-sulfonic. La temperatura de 10°C viteza de reacție crește atît de mult încît după numai două minute se atinge un randament de 65% în acid α-sulfonic, iar după 25 min se ajunge la 92%. La această temperatură începe

Tabelul 3.9.

Constantele de viteză de ordin pseudounu ale reacțiilor de sulfonare a antracenului și fenantrenului, la diferite temperaturi

Durata, ore	Constanta de viteză, $k \cdot 10^{-4}$, s^{-1}			
	30°C	40°C	50°C	60°C
	Antracen			
0,5	0,980	1,05	1,58	3,65
1,0	0,680	0,793	—	1,80
2,0	0,893	0,797	1,08	1,47
3,0	0,419	0,419	0,980	0,98
	Fenantren			
0,5	—	—	3,00	5,77
1,0	0,487	0,835	2,22	3,75
2,0	0,405	0,910	1,20	1,88
3,0	0,372	0,804	1,30	1,515

și formarea izomerului ß (peste 2%). Cantitatea de izomer ß crește cu temperatura, atingînd 30% la 50°C.

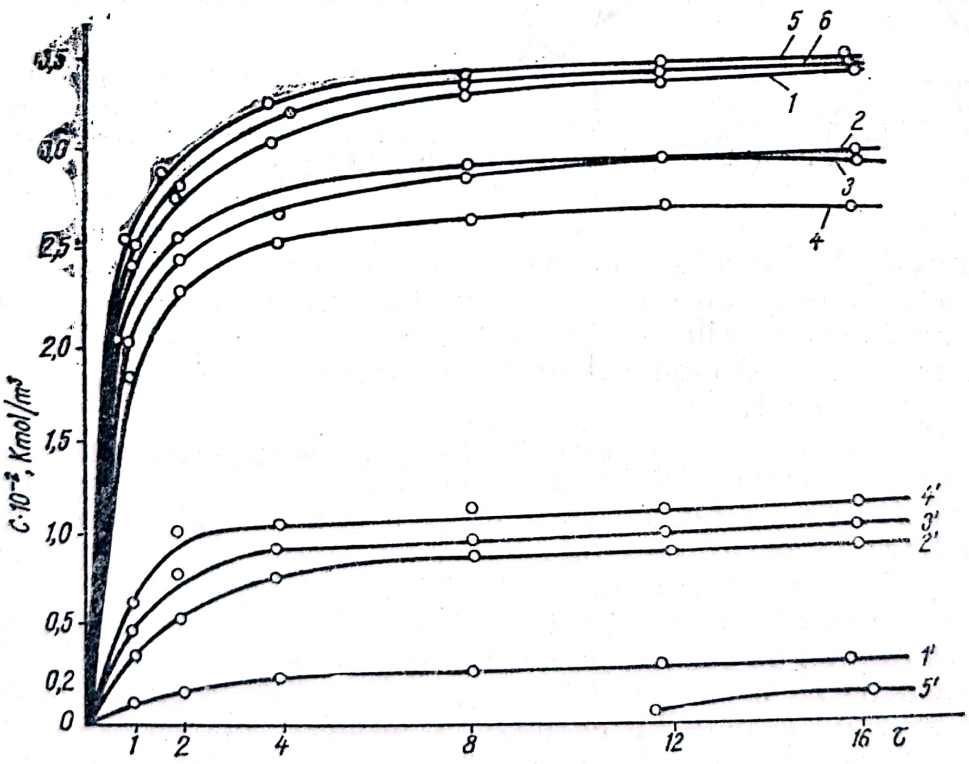


Fig. 3.1. Variația concentrației acizilor naftalinmonosulfonici în timp, la diferite temperaturi, în cazul sulfonării naftalinei cu SO_3 în dicloretan ; 1, 1'—la 10°C ; 2, 2'—la 20°C ; 3,3'—la 40°C ; 4, 4'—la 50°C ; 5—la —5°C ; 5'—la 0°C ; 6—la 0°C. Curbele 1'—5' se referă la acidul ß-naftalinsulfonic.

3.3.2.3. Influența cantității agentului de sulfonare

Variația raportului dintre compusul aromatic și agentul de sulfonare afectează natura produsului final, în sensul modificării distribuției izomerilor și numărului de grupe sulfonice introduse în substrat.

Urmărind distribuția de izomeri la sulfonarea eterogenă a toluenului cu acid sulfuric 81,9% și 95,9% în funcție de raportul toluen la acid sulfuric, Cerfontain și colaboratorii [53] au stabilit că la conversia completă a toluenului, cu creșterea raportului volumic toluen/acid sulfuric conținutul în acid *p*-toluensulfonic crește.

Dependența conversiei toluenului de raportul volumic toluen/acid sulfuric este prezentată în figura 3.2.

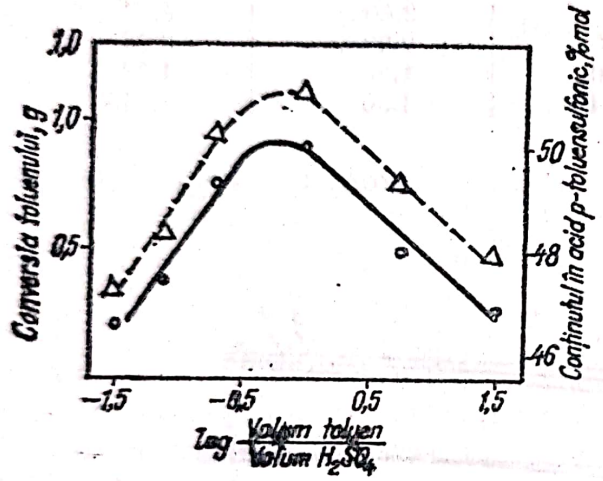


Fig. 3.2. Variația conversiei toluenului în funcție de raportul volumic toluen/acid sulfuric: Δ—conversia toluenului; o—conținut de acid *p*-toluensulfonic.

Faptul că conversia maximă se obține la raport volumic 1/1 indică drept treaptă determinantă de viteza transferul de masă al toluenului în faza acidă. S-a stabilit, de asemenea, că viteza de dizolvare a toluenului în fază acidă, care depinde de gradul de dispersie a fazelor, este maximă la raport volumic 1.

Sulfonarea continuă a naftalinei la acid ß -naftalinsulfonic a confirmat creșterea cantității de acizi disulfonici cu creșterea excesului de acid sulfuric și a timpului de reacție. Pentru obținerea unui randament optim în acid monosulfonic se recomandă folosirea unui exces de 20% acid sulfuric pentru un timp de reacție de o oră [51].

La sulfonarea benzenului cu acid clorsulfonic în cantități echimoleculare, conținutul de sulfonă în amestecul de reacție atinge 14%. Prin mărirea excesului de benzen și diluarea acidului clorsulfonic cu dicloretan se ajunge, practic, la evitarea completă a formării sulfonei. Variația randamentului produselor de reacție cu raportul benzen/acid clorsulfonic este prezentată în figura 3.3 [10].

Variația raportului SO_3/benzen, la sulfonarea benzenului cu anhidridă sulfurică, de la 0,13 la 1,3 a determinat creșterea raportului sulfonă la acid sulfonic de la 0,2 la 0,6. La rapoarte SO_3/C_6H_6 mai mari de 1,3 s-au

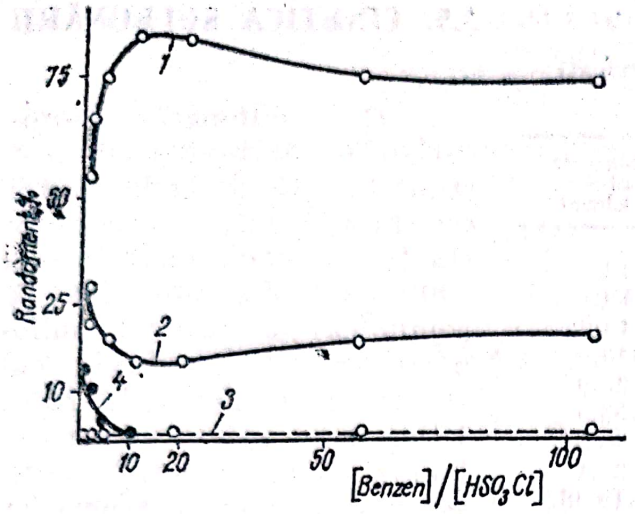


Fig. 3.3. Variația randamentului duselor de reacție la sulfonarea benzenului cu acid clorsulfonic în funcție de raportul benzen/acid clorsulfonic :
1 — acid benzensulfonic ; 2 — H_2SO_4 ; 3 — benzensulfoclorură ; 4 — difenilsulfonă.

format acid *m*-benzendisulfonic și derivatul sulfonic al sulfonei, $C_6H_5—SO_2—C_6H_4—SO_3H$ [54].

3.3.2.4. Influența agitării

Intensificarea agitării în procesul industrial de obținere a acidului ß -naftalinsulfonic a condus la creșterea conținutului acestuia pînă la 74—76% și scăderea cantității de izomer alfa pînă la 2,5%. S-a stabilit, de asemenea, că în condițiile unei agitări suficient de energice, echilibrul reacției se atinge de 1,5—2 ori mai repede, ceea ce dă posibilitatea reducerii timpului de reacție, micșorîndu-se totodată cantitatea de acizi 2,5- și 2,7-disulfonici de 10—12 ori [55].

3.4. TERMODINAMICA SULFONĂRII

Procesele de sulfonare sînt exoterme, la căldura de reacție adăugîndu-se efectul termic de diluare a agentului de sulfonare cu apa de reacție. Modul de estimare a efectelor termice în procesele de sulfonare este descris în volumul I (cap. 5.5.2.1) [56].

Valorile mărimilor termodinamice implicate în aceste calcule, pentru o serie de compuși aromatici utilizați ca materii prime în procesele industriale de sulfonare (hidrocarburi, fenoli, amine), sînt tabelate în capitolul 4 al prezentei lucrări.

La dizolvarea acizilor sulfonici sau sărurilor lor în apă se degajă, de asemenea, o anumită cantitate de căldură. Cîteva călduri de dizolvare sînt cuprinse în tabelul 3.10 [57].

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 3.10.

Călduri de dizolvare în apă ale unor derivați sulfonici aromatici

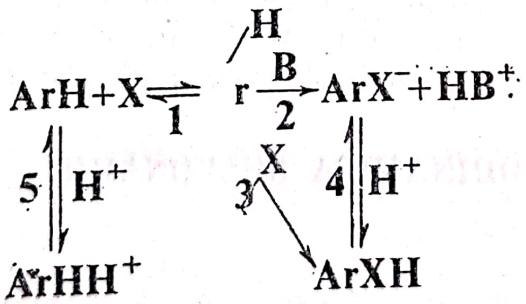
Derivatul sulfonic	Căldura de dizolvare, kJ/mol
Benzensulfonat de sodiu	−13,3 (14°C)
Benzensulfonat de sodiu ($2H_2O$)	−14,2
Benzensulfonat de bariu	−10,9
p-Toluensulfonat de potasiu	−20,9
o-Fenolsulfonat de bariu (H_2O)	−56,5
o-Fenolsulfonat de potasiu ($2H_2O$)	−40,6
2,4-Fenol-disulfonat de bariu ($4H_2O$)	−33,1
Sulfat de anilină	−19,38

3.5. CINETICA SULFONĂRII

Deși sulfonarea hidrocarburilor aromatice a fost studiată încă de la începutul sec. al XIX-lea, primele studii cinetice sînt menționate în anul 1908, cînd Martinsen [58] a comunicat date asupra sulfonării *p*-nitrotoluenului în acid sulfuric monohidrat, la 25°C. Ulterior au apărut numeroase lucrări asupra cineticii sulfonării altor compuși aromatici, în soluții apoase de acid sulfuric [7, 23, 24, 59—68]. Majoritatea lucrărilor tratează însă cinetica sulfonării omogene.

3.5.1. SULFONAREA BENZENULUI

Un studiu detaliat asupra sulfonării omogene a benzenului aparține lui Kaandorp [69], care a investigat sulfonarea benzenului în soluții de acid sulfuric [77,6—99,2%), la diferite temperaturi. Cinetica reacției este discutată pe baza următorului mecanism probabil, de tip S_E2 :



unde X reprezintă specia activă, SO_3, $SO_3(H_2SO_4)$ sau SO_3H^+ ;

B—baza extractoare de protoni, HSO_4^- sau H_2SO_4.

Viteza globală de sulfonare este, în acest caz, dată de relația :

$$r = [\mathrm{ArH}]\frac{k_1(k_2[B]+k_3)}{k_{-1}+k_2[B]+k_3}[\mathrm{X}] \qquad (3.3)$$

În condițiile experimentale folosite, s-a stabilit că viteza de sulfonare a benzenului este de ordinul unu față de benzen .

$$r = k_{exp}[\mathrm{ArH}] \qquad (3.4$$

De unde,

$$k_{exp} = \frac{k_1(k_2[B]+k_3)}{(k_{-1}+k_2[B]+k_3)}[X] \qquad (3.5)$$

În funcție de valorile constantelor de viteză parțiale se pot distinge trei cazuri extreme :

a) $k_{-1} \ll k_2[B]+k_3$, cînd relația (3.5) devine :

$$k_{exp} = k_1[X] \qquad (3.6)$$

b) $k_{-1} \gg k_2[B]+k_3$ și $k_3 \gg k_2[B]$, cînd relația (3.5) devine :

$$k_{exp} = \frac{k_1 k_3}{k_{-1}}[X] \qquad (3.7)$$

c) $k_{-1} \gg k_2[B]+k_3$ și $k_3 \ll k_2[B]$, cînd relația (3.5) devine :

$$k_{exp} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}}[B][X] \qquad (3.8)$$

Analiza datelor experimentale a indicat ca cel mai probabil mecanismul (a), cu SO_3 drept specie activă de sulfonare.

Cîteva valori k_{exp}, la diferite temperaturi, sînt prezentate în tabelul 3.11.

Tabelul 3.11.

Constantele de viteză de ordinul unu, k_{exp}, pentru sulfonarea omogenă a benzenului cu acid sulfuric

Agentul de sulfonare, H_2SO_4, %	$[H_2SO_4]$, mol/l	$k_{exp} \cdot 10^6$, s^{-1}		
		5°C	25°C	45°C
81,9	14,56	0,088	—	20,2
84,0	15,11	—	—	104,1
87,2	15,93	11,94	—	1 150
91,0	16,81	250	1 780	12 000
93,4	17,35	1 010	7 965	55 500
96,3	17,97	5 000	57 200	—

Se remarcă creșterea accentuată a constantelor de viteză experimentale cu creșterea concentrației acidului sulfuric.

3.5.2. SULFONAREA TOLUENULUI

Studiul sulfonării omogene a toluenului cu acid sulfuric 70—96% a indicat o cinetică de ordin unu în raport cu hidrocarbura. Constanta de viteză de ordin pseudounu k_{exp}, variază pronunțat cu concentrația acidului, de la $0{,}045 \cdot 10^{-6} s^{-1}$ pentru $[H_2SO_4]=70\%$ pînă la $53\,000 \cdot 10^{-6} s^{-1}$ pentru $[H_2SO_4]=91\%$, la 25°C. Kaandorp a estimat constantele de viteză parțiale

pentru sulfonarea celor trei poziții în toluen (k_o, k_m, k_p), precum și energiile de activare și factorii de frecvență corespunzători la diferite concentrații ale acidului. Valorile energiei de activare pentru sulfonarea cu acid sulfuric 89,1% sînt : 18,0 kcal/mol (orto), 19,8 kcal/mol (meta) și 18,9 kcal/mol (para) [69].

În cazul sulfonării eterogene a toluenului, distribuția de izomeri diferă de cea observată la sulfonarea omogenă și variază cu conversia toluenului și cu raportul volumic toluen/acid sulfuric. Conținutul de acid *p*-toluensulfonic este mai ridicat în condiții eterogene decît în condiții omogene. Constanta de ordin pseudounu, la o concentrație a acidului sulfuric de 81,9% este $k = 115 \cdot 10^{-6} s^{-1}$ [53].

8.5.3. SULFONAREA XILENULUI

Sulfonarea omogenă a *p*-xilenului cu acid sulfuric (72,3—88,9%) urmează o cinetică de ordinul unu în raport cu substratul. Viteza de reacție crește rapid cu creșterea concentrației acidului sulfuric (tabelul 3.12) [24].

Tabelul 3.12.

Constantele de viteză de ordin pseudounu și energiile de activare pentru sulfonarea omogenă a *p*-xilenului

H_2SO_4,%	$k \cdot 10^6$, s^{-1}			E_a, kcal/mol
	5°C	25°C	35°C	
72,3	0,027	0,45	1,56	23,1
77,5	0,96	18,5	64,2	23,7
81,8	22,9	342	1 024	21,5
87,0	770	12 600	43 100	23,1
88,9	1 300	22 500	71 200	22,6

Viteza de sulfonare a xilenilor scade în ordinea : *m*-xilen > *o*-xilen > *p*-xilen [68, 70].

Valori ale constantelor de viteză pentru sulfonarea *o*- și *m*-xilenului sînt prezentate în tabelul 3,13 [23].

Tabelul 3.13

Constantele de viteză de ordin pseudounu pentru sulfonarea *o*- și *m*-xilenului cu H_2SO_4 la 25°C

H_2SO_4,%	$k \cdot 10^6$, s^{-1}	
	o-xilen	*m*-xilen
72,4	1,0	5,8
78,1	38	195
81,1	312	1 280

8.5.4. SULFONAREA NITROBENZENULUI

Rezultatele experimentale obținute la sulfonarea nitrobenzenului cu SO_3 gazos au indicat că viteza de absorbție a anhidridei sulfurice este mai mare decît viteza de sulfonare. Dependența vitezei de absorbție a SO_3 de concentrația sa în gaz este descrisă de ecuația (3.9), stabilită empiric [71] :

$$v = k[SO_3]^n \qquad (3.9)$$

în care: v reprezintă viteza de absorbție a SO_3;

k—constanta de viteză aparentă, egală cu $5{,}37 \cdot 10^6$;
$n = 3{,}1$.

În intervalul de temperatură 40—80°C, variația temperaturii nu influențează practic viteza de absorbție a SO_3.

3.5.5. SULFONAREA NAFTALINEI

S-a arătat că sulfonarea naftalinei în solvent inert, cu acid sulfuric în mare exces, urmează o cinetică de oridn pseudounu în raport cu hidrocarbura. Constanta de viteză se corelează cu concentrația apei în faza acidă (b, mol/l) prin relația:

$$k = 13{,}2 \cdot 10^{-0{,}155b} \qquad (3.10)$$

Constantele de viteză pentru sulfonarea naftalinei și 2-metil-naftalinei, precum și energiile de activare corespunzătoare sînt prezentate în tabelul 3.15 [72].

Pentru sulfonarea naftalinei cu acid sulfuric în mediu de nitrobenzen s-au calculat factorii de viteză parțială (tabelul 3.15) [33].

Tabelul 3.14.

Constantele de viteză și energiile de activare pentru sulfonarea naftalinei și 2-metil-naftalinei cu H_2SO_4 86%.

Temperatura, °C	Constanta de viteză, min^{-1}	
	Naftalină	2-Metil-naftalină
26	0,003	0,002
55	0,014	0,013
90	0,132	0,098

3.5.6. SULFONAREA ANTRACENULUI ȘI FENANTRENULUI

Sulfonarea antracenului și fenantrenului cu acid sulfuric 94% în mare exces (100 moli H_2SO_4/mol substrat), în mediu de benzen, urmează o cinetică de ordinul pseudounu în raport cu hidrocarbura.

Tabelul 3.15.

Factori de viteză parțială la sulfonarea naftalinei în sistem nitrobenzen — acid sulfuric, la 25°C

Concentrația H_2SO_4, mol/kg	$\frac{k_N^*}{k_B}$	Compoziția în izomeri a produsului, %		lg f	
		1—	2—	1—	2—
1,0	$1 \cdot 10^3$	82,4	17,6	3,09	2,42
2,0	$1 \cdot 10^3$	84,9	15,1	3,10	2,35
3,0	$1 \cdot 10^3$	85,5	14,5.	3,11	2,34

* K_B și K_N reprezintă constantele de viteză pentru sulfonarea benzenului respectiv a naftalinei în aceleași condiții. În acest sistem $K_B = 1{,}7 \cdot 10^{-3}$ l $mol^{-1} \cdot s^{-1}$.

Pentru variația concentrației acidului în timp și cu temperatura, Bednov și Mocialova [52] au stabilit următoarea relație:

$$C_\tau = \left(4{,}45 + \frac{24{,}40 \cdot 10^3}{T}\right)\tau^{-0{,}048} \qquad (3.11)$$

în care C_τ reprezintă concentrația acidului sulfuric la momentul τ, %;
T—temperatura de reacție, K;
τ—timpul, h.

Dependența constantelor de viteză de temperatură pentru antracen, k_A, și fenantren, k_F, este descrisă de ecuațiile:

$$k_A = 4{,}0 \cdot 10^4 \, e^{-\frac{12000}{T}} \qquad (3.12)$$

$$k_F = 5{,}01 \cdot 10^{12} \cdot e^{-\frac{23800}{T}} \qquad (3.13)$$

Prin rezolvarea ecuațiilor (3.12)—3.13) se găsește că la temperatura de 43°C cele două constante de viteză sînt egale. Peste această temperatură sulfonarea fenantrenului se desfășoară cu viteză mai mare decît sulfonarea antracenului.

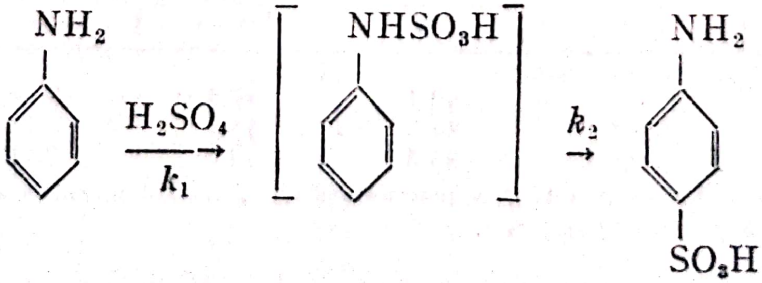
8.5.7. SULFONAREA ANTRACHINONEI

Antrachinona este greu atacată de acidul sulfuric la temperaturi sub 200°C. Sulfonarea cu oleum necesită, de asemenea, temperatură ridicată (peste 100°C). Sulfonarea antrachinonei se oprește greu la o singură grupă sulfonică; pe de altă parte, nu se pot introduce mai mult de două grupe sulfonice în nucleul antrachinonic. După cum s-a mai arătat, în absența catalizatorului de mercur grupa sulfonică ocupă poziția ß, iar în prezența acestuia — poziția α.

S-a observat că la sulfonarea catalitică a antrachinonei cu oleum 20%, în prezența sărurilor de mercur, reacția începe la 115°C. Cea mai mare viteză de formare a izomerului α se înregistrează la creșterea temperaturii de la 120 la 140—145°C. În intervalul de temperatură 120—130°C începe formarea izomerului ß, a cărui cantitate rămîne practic constantă pînă la sfîrșitul reacției (145°C) [73].

8.5.8. SULFONAREA AMINELOR AROMATICE

Pentru sulfonarea anilinei, Traube a presupus încă în anul 1891 un mecanism în două trepte: formarea acidului N-sulfonic urmată de rearanjarea la acid *p*-aminobenzensulfonic (acid sulfanilic) [74]:



Acest mecanism a fost confirmat de cercetările ulterioare ale lui Vrba și Allan [75, 76].

Analiza masei de reacție obținută după sulfonarea anilinei la 100°C cu acid sulfuric 97% în exces a evidențiat formarea acizilor *o*- și *p*-anilinsulfonici în proporții de aproximativ 16 și, respectiv, 84%, cu mici cantități de acid 2, 4-anilin—disulfonic și anilină. Prin ridicarea temperaturii la 180°C are loc izomerizarea derivatului orto în derivat para, care apare final ca singurul izomer.

Constantele de viteză de ordinul unu găsite pentru cele două trepte de sulfonare a anilinei, $k_1 \approx 10^{-6}$ min^{-1} și $k_2 \approx 1{,}67 \cdot 10^{-3}$ min^{-1}, indică sulfonarea anilinei la acid anilin—N—sulfonic drept treaptă determinantă de viteză.

Tabelul 3.16.

Influența adaosurilor asupra vitezei reacției de sulfonare a anilinei la acid anilin-N-sulfonic, (t=140°C, H_2SO_4 în exces)

Concentrații inițiale, mol/l			$k_1 \cdot 10^2$, min^{-1}
Anilină	H_2O	Na_2SO_4	
0,2	1,5	—	2,15
0,2	1,5	0,5	2,0
0,2	1,5	1,0	2,0
0,2	3,0	—	1,15

Influența adaosului de apă și sulfat de sodiu asupra vitezei de reacție la sulfonarea anilinei la acid anilin—N—sulfonic este prezentată în tabelul 3.16.

După cum reiese din tabelul 3.16, adăugarea de sulfat de sodiu nu afectează viteza de reacție, în timp ce adaosul de apă o micșorează.

3.6. TEHNOLOGII DE SULFONARE

3.6.1. APARATURA DE SULFONARE

Procesele industriale de sulfonare a compușilor aromatici, cu acid sulfuric sau anhidridă sulfurică, se conduc în sistem continuu sau discontinuu Pentru aceste procese există o mare varietate de tipuri constructive de reactoare.

Reactoarele pentru procesele discontinui sînt de tip autoclavă (fig. 3.4 și 3.5), prevăzute cu sisteme de agitare eficientă și manta.

Întrucît sulfomasa are vîscozitate mare, o atenție deosebită se acordă asigurării omogenizării acesteia, pentru evitarea supraîncălzirilor locale. Reactorul din figura 3.4, prevăzut cu agitator ancoră, se folosește la amestecurile de reacție cu vîscozitate ridicată, în timp ce reactorul din figura 3.5 este utilizat în cazul sistemelor cu vîscozității mici sau moderate.

Pentru sulfonarea benzenului și derivaților de naftalină, reactoarele sînt construite din oțel sau fontă. Reactoarele pentru industria detergenților sînt emailate sau construite din oțel inoxidabil.

Sulfonarea continuă cu acid sulfuric se realizează în reactoare tubulare sau în cascadă de reactoare.

Scanned with OKEN Scanner

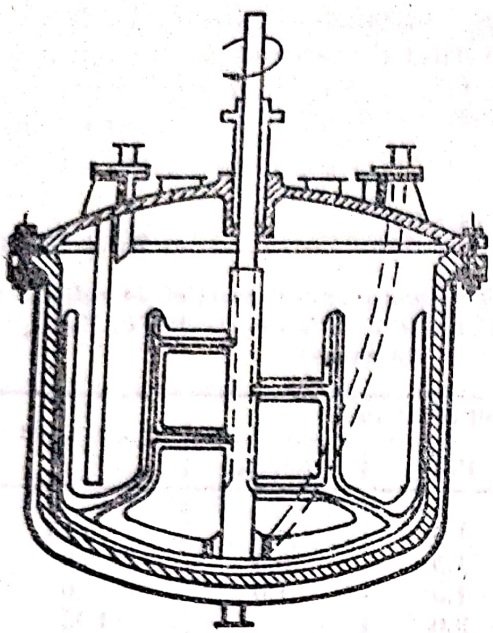


Fig. 3.4. Reactor de sulfonare clasic pentru procese discontinui.

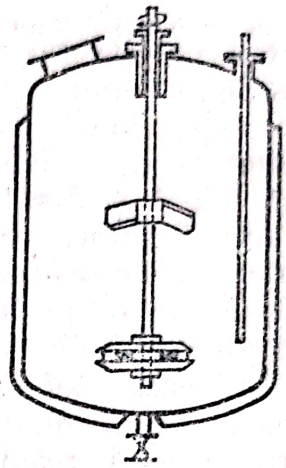


Fig. 3.5. Reactor de sulfonare discontinuu.

Reactoarele de sulfonare cu SO_3 sînt folosite pe scară largă, în special în industria detergenților. În ultimii ani se remarcă o tendință marcantă de diversificare a tipurilor constructive [77—82].

Procesele de sulfonare cu amestec SO_3—aer sînt reacții eterogene gaz—lichid rapide, viteza de reacție fiind funcție de natura compusului aromatic și de factorii de transfer de masă. Presiunea parțială a SO_3 în amestecul gazos constituie forța motoare a transferului său din faza gazoasă în faza lichidă. Proces puternic exoterm, cu un efect termic în majoritatea cazurilor de peste 40 kcal/mol SO_3, sulfonarea cu anhidridă sulfurică necesită asigurarea unui transfer de căldură eficient.

În procesele discontinui, unde barbotarea SO_3 în faza lichidă se face sub agitare intensă, căldura de reacție se dispersează în întreaga masă. Totuși, creșterea vîscozității mediului pe măsura avansării reacției are ca rezultat diminuarea eficacității schimbului termic.

Un proces continuu de sulfonare cu amestec SO_3—aer, aparținînd firmei Ballestra, este prezentat în figura 3.6 [77].

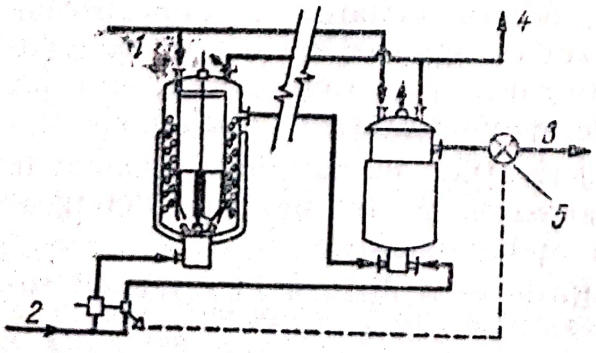


Fig. 3.6. Sistem de reacție pentru sulfonarea continuă cu amestec SO_3—aer (firma Ballestra):
1 — amestec SO_3 — aer;
2 — materia primă organică;
3 — produs de reacție;
4 — abgaze; 5 — controlul produselor nesulfonate.

Conform acestei variante tehnologice, sulfonarea se efectuează într-o cascadă de reactoare prevăzute cu agitatoare turbină, manta și serpentine de răcire. Materia primă și agentul de sulfonare parcurge în paralel întregul sistem. În primul reactor se admite cea mai mare parte a amestecului SO_3—aer, cantitatea scăzînd treptat. Gazele reziduale se separă la fiecare reactor.

Un procedeu similar, elaborat de firma Marchon-Products, folosește un număr mare de reactoare, 10 sau mai multe, prevăzute cu schimbătoare de căldură intermediare. Spre deosebire de procedeul precedent separarea gazelor reziduale are loc după ultimul stadiu.

Un reactor de sulfonare elaborat de firma Berol este prezentat în figura 3.7.

Reactorul constă dintr-un corp cilindric, cu manta și tambur interior de răcire. Pe suprafața tamburului se află dispuse șicane pentru intensificarea turbulenței amestecului de reacție. La acest tip de reactor zona de reacție este dispusă între perete și tambur. Materia primă organică intră pe la partea inferioară a reactorului, iar amestecul aer—SO_3(6%) este distribuit prin intermediul a două rînduri de racorduri laterale situate la partea de jos a reactorului. Amestecul de reacție iese din reactor pe la partea superioară și trece la separare.

Sulfonarea compușilor aromatici în reactoare cu film subțire (fig. 3.8) [3] reprezintă, în esență, un proces într-un reactor cu spațiu inelar, cu curgerea paralelă a două faze. Un reactor tipic pentru sulfonare în film este format dintr-un tub de reacție pe ai cărui pereți interiori curge materia primă

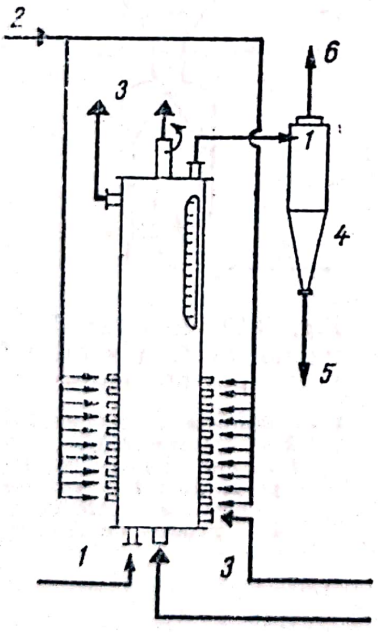


Fig. 3.7. Reactor de sulfonare (firma Berol):
1 — materia primă organică;
2 — amestec SO_3 — aer;
3 — apă de răcire;
4 — separator ciclon;
5 — produs de reacție;
— abgaze.

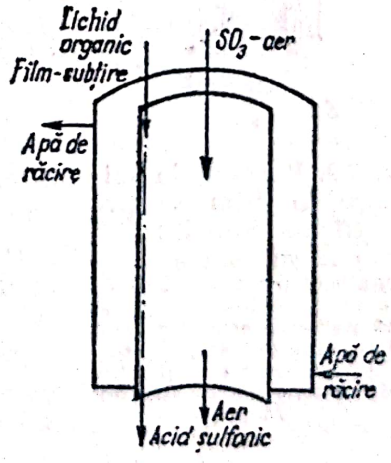


Fig. 3.8. Reprezentarea schematică a unui reactor de sulfonare în film subțire.

aromatică în film subțire ; amestecul SO_3—gaz inert (aer) circulă în echicurent. Anhidrida sulfurică difuzează radial prin curentul de gaz inert și reacționează cu filmul de lichid. Căldura de reacție este eliminată prin răcire cu apă în manta. Timpul de staționare al filmului de lichid în tub este de circa 0,1 s. Eficacitatea acestor reactoare depinde de viteza liniară a fazei gazoase și de diametrul reactorului. Viteza de trecere a gazului trebuie să se situeze sub limita de antrenare a peliculei de lichid ; la reactoarele industriale se lucrează cu 20—90 m/s. Reactoarele de sulfonare în film pot fi aparate mono— sau multitubulare. Principala condiție tehnologică la aceste reactoare este asigurarea distribuției uniforme a fazelor în zona de reacție, în vederea evitării supraîncălzirilor locale.

Reactorul de sulfonare în film al firmei Allied constă din două țevi concentrice (fig. 3.9) [77].

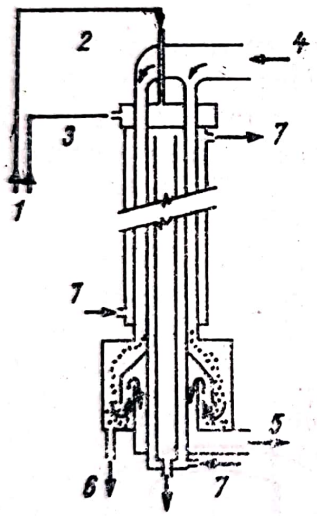


Fig. 3.9. Reactor de sulfonare în film subțire (firma Allied) :
1 — alimentare cu materie primă organică, la peretele interior (*2*) și la peretele exterior (*3*) ; *4* — amestec SO_3 — aer ; *5* — abgaze ; *6* — produs de reacție ; *7* — apă de răcire.

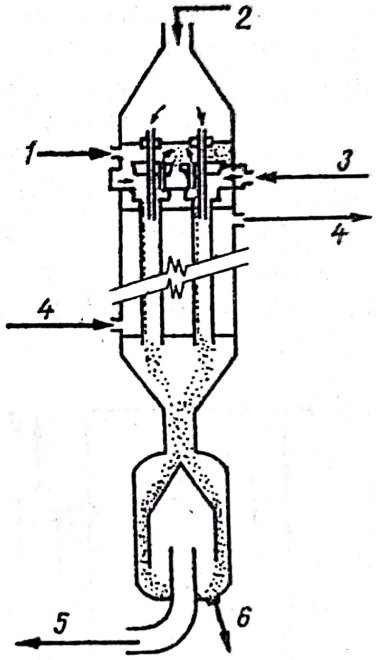


Fig. 3.10. Reactor de sulfonare în film subțire (firma Mazzoni) :
1 — materia primă organică ; 2 — amestec SO_3 — aer ; 3 — aer ; pentru reglarea presiunii ; 4 — apă de răcire ; 5 — abgaze ; 6 — produs de reacție.

Materia primă lichidă este distribuită sub formă de film, prin intermediul unor distribuitoare inelare, pe ambele suprafețe ale reactorului, iar amestecul aer—SO_3 (4%) circulă în echicurent. Abgazele și produsele de reacție lichide ies pe la partea inferioară a reactorului.

Reactorul multitubular folosit de firma Mazzoni (fig. 3.10), este prevăzut cu un dispozitiv special de reglare a presiunii în tuburi, cu ajutorul

aerului uscat care vine dintr-o cameră specială. Tuburile, în lungime de 2,5 m, sînt răcite cu apă. Pentru reducerea presiunii parțiale a SO_3 în fazele inițiale ale reacției, se introduce un curent de aer de „reglare" care circulă printre fluxul de amestec SO_3—aer și pelicula de lichid. Introducerea acestui dispozitiv a permis creșterea concentrației SO_3 în amestec pînă la 6%.

În scopul realizării unui timp de contact scurt, pentru diminuarea formării produșilor secundari, punerea în contact a reactanților se realizează prin trecerea cu viteză mare a amestecului SO_3—aer printr-o ceață fină de materie primă aromatică, obținută prin atomizare. În acest caz, concentrația SO_3 în amestec poate ajunge la 8%.

O schemă generală de sulfonare a hidrocarburilor aromatice volatile cu amestec aer—SO_3 este prezentată în fig 3.11 [83].

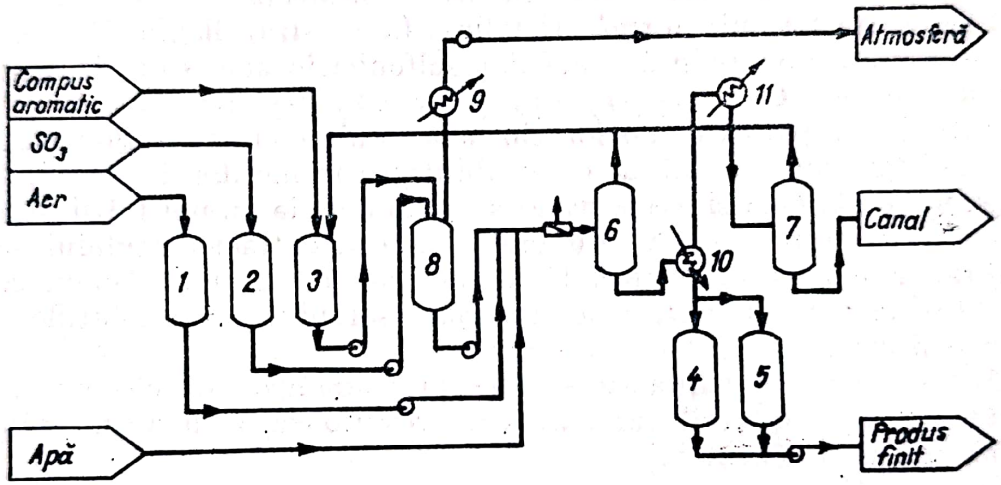


Fig. 3.11. Schema generală a unei instalații de sulfonare a hidrocarburilor aromatice cu amestec SO_3—aer :
1 — 5 — rezervoare ; *6, 7* — separatoare ; *8* — reactor ; *9 — 11* — schimbătoare de căldură

În acest procedeu apa de reacție se îndepărtează din amestec în sistem azeotrop cu hidrocarbura. Căldura de reacție se elimină prin evaporarea hidrocarburilor aromatice în exces ; vaporii condensează în schimbătorul de căldură *9*, iar condensul se întoarce în reactorul *8*. Acest procedeu de eliminare a căldurii de reacție este mult mai eficient decît răcirea reactorului. Se asigură totodată o bună agitare a masei de reacție, iar formarea produselor secundare este mult diminuată. Pentru obținerea soluțiilor apoase ale acizilor sulfonici, masa de reacție se amestecă cu apă ; se separă două straturi : stratul inferior conține acidul sulfonic, iar stratul superior este format în cea mai mare parte din hidrocarbura nereacționată. După separarea în separatorul *6*, din stratul apos se îndepărtează hidrocarbura nereacționată prin încălzire, iar din stratul organic sulfonele se separă prin rectificare. Hidrocarbura aromatică se recirculă la sulfonare.

Dacă se urmărește obținerea de săruri ale acidului sulfonic, în aparatul *6* se introduce soluție de hidroxid de sodiu.

Scanned with OKEN Scanner

3.6.2. SEPARAREA ACIZILOR SULFONICI

Separarea acizilor sulfonici din amestecul de reacție se realizează prin mai multe procedee.

— diluare cu apă;
— salifiere;
— neutralizare;
— extracție cu solvenți, care se aplică în special pentru purificare.

Diluarea cu apă a sulfomasei se aplică industrial la separarea acizilor sulfonici ai toluenului, 1, 2, 4-trimetil-benzenului, alchilnaftalinei, acizilor disulfonici ai antrachinonei. De asemenea metoda se poate aplica la derivații monosulfonici ai anisidinei, 4-clor-anilinei, dicloranilinei, acidului 5-amino-salicilic [84, 85]. După diluarea amestecului de reacție cu apă, acidul se separă fie sub formă cristalină, fie ca strat lichid. Metoda se bazează pe solubilitatea redusă a acizilor sulfonici în acid sulfuric de concentrație medie, 40—60%.

Studiind separarea acizilor clorbenzensulfonici din sulfomasă, cercetători sovietici [86] au stabilit că solubilitatea izomerilor 3, 5- și 2, 5-disulfonici scade de la 66,3 și, respectiv, 68,4% în apă, la numai 1,3 și, respectiv, 5,8% în acid sulfuric 74%. Cu creșterea concentrației acidului sulfuric, solubilitatea acizilor clorbenzendisulfonici crește din nou. Acidul clorbenzen 2, 4-disulfonic prezintă cea mai mare solubilitate în soluțiile apoase de acid sulfuric.

Salifierea masei sulfonate se face prin adăugare de clorură de sodiu sau potasiu, sau sulfat de amoniu care reacționează cu acizii sulfonic și sulfuric, conform schemei:

$$Ar—SO_3H+H_2SO_4+2NaCl\rightleftharpoons Ar—SO_3Na+NaHSO_4+2HCl$$

În amestecul rezultat, sulfonatul de sodiu precipită; se filtrează și se spală cu soluție salină pînă la dispariția reacției acide.

Metoda se aplică industrial pentru separarea a numeroși intermediari sulfonați, utili industriei de coloranți, ca: derivații nitrobenzenului, nitrotoluenului, naftalinei, nitroclorbenzenilor, acizii monoantrachinosulfonici, derivații de *m*-dinitrobenzen și *m*-nitronaftalină.

Neutralizarea implică tratarea amestecului de reacție diluat cu lapte de var sau carbonat de calciu (cretă fină divizată, marmură) pentru transformarea acidului sulfuric în exces în sulfat de calciu, care se filtrează. Acidul sulfonic se transformă în sulfonat de calciu solubil. După filtrarea și tratarea filtratului cu carbonat de sodiu se obține sarea de sodiu a acidului sulfuric:

$$2Ar—SO_3H+H_2SO_4+2CaCO_3\rightarrow(Ar—SO_3)_2Ca+CaSO_4+2CO_2+2H_2O$$

$$(Ar—SO_3)_2Ca+Na_2CO_3\rightarrow 2Ar—SO_3Na+CaCO_3$$

Într-un brevet recent [87] este descrisă o metodă de separare a derivaților sulfonici aromatici care conțin 1—3 nuclee, 2—4 resturi alchil C_1-C_8, prin prelucrarea soluțiilor apoase ale acestora sau ale sulfonaților alcalini cu ajutorul unor compuși ai magneziului. Tratarea se efectuează cu MgO,

$Mg(OH)_2$, $MgCO_3$, $MgSO_4$, MgX_2 (X=halogen), $Mg(NO_3)_2$, $Mg(HCOO)_2$, $Mg(CH_3CO)_2$, la temperaturi variind între 5°C și temperatura de fierbere a amestecului, în cantitate astfel calculată încît pentru o grupă sulfonică să revină 0,5—2 cationi magneziu. Sulfonatul de magneziu, solid, se separă.

3.6.3. CONTROLUL ANALITIC AL SULFONĂRII

Metodele moderne de detectare și determinare cantitativă a acizilor sulfonici includ cromatografia pe hîrtie, măsurători de fluorescență, metode spectrofotometrice (UV, IR, RMN). Indicații referitoare la aplicarea acestor procedee pot fi găsite în lucrarea publicată de Venkataraman [2].

3.6.4. SULFONAREA BENZENULUI

Procedeul de monosulfonare a benzenului prin metoda Planovski-Kagan este prezentat schematic în figura 3.12 [88].

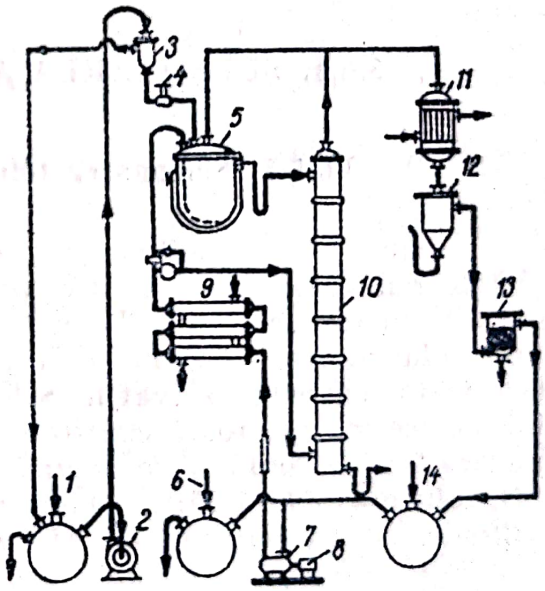


Fig. 3.12. Schema instalației de sulfonare a benzenului prin metoda Planovski—Kagan :
1 — rezervor acid sulfuric ; *2, 7* — pompe ; *3* — regulator de presiune ; *4, 8* — debitmetre ; *5* — sulfonator ; *6, 14* — rezervoare benzen ; *9* — evaporator-supraîncălzitor ; *10* — coloană de sulfonare ; *11* — condensator *12* — separator ; *13* — vas de neutralizare.

În sulfonatorul *5* se introduce continuu acidul sulfuric din rezervorul *1*, iar benzenul din rezervorul *6* sau *14*, în prealabil evaporat și supraîncălzit în *9*, este trimis la sulfonatorul *5* și coloana *10*. În sulfonatorul *5*, acidul sulfuric reacționează cu benzenul, iar masa de reacție, care conține circa 30% acid sulfuric nereacționat, intră continuu pe la partea superioară a coloanei de sulfonare *10*, prevăzută cu talere. Masa de reacție curge descendent prin coloană în contracurent cu vaporii de benzen admiși pe la partea inferioară. Vaporii benzen—apă, care ies pe la vîrful coloanei, condensează în condensatorul *11*, se separă în separatorul *12*, iar benzenul, după neutralizare și

uscare în *13*, este trimis în rezervorul 14. Acidul benzensulfonic este evacuat continuu pe la partea inferioară a coloanei. În condiții optime, timpul de reacție este de circa 1,5 ore, la 180°C, la un raport molar benzen/H_2SO_4 de 10/1. În metoda discontinuă, la temperatura de 160—180°C, se lucrează timp de 14 ore.

În majoritatea variantelor de sulfonare a benzenului apa de reacție se elimină prin distilare azeotropă [89, 90].

Conform unui brevet american [91], se obține acid benzensulfonic ce conține mici cantități de agent de sulfonare nereacționat și produse secundare (sulfone, acizi disulfonici), prin tratarea benzenului cu oleum pentru formarea amestecului de sulfonare și trecerea de vapori de benzen prin acest amestec, la temperatură de peste 100°C, presiune 5,6 at, cu eliminarea azeotropă a apei.

Sulfonarea benzenului la acid *m*-benzendisulfonic se efectuează în două stadii. Conform unui brevet recent [8], în primul stadiu se folosește oleum 20%, la temperatura de 140—170°C, în prezența sulfatului de sodiu, iar în al doilea stadiu se lucrează cu amestec SO_3- aer (>8% SO_3), la temperaturi de 50—180°C.

S-a brevetat, de asemenea [92], sulfonarea continuă în două trepte, cu amestec SO_3—inert, în reactoare tubulare.

3.6.5. SULFONAREA ALCHILBENZENILOR

3.6.5.1. Sulfonarea toluenului

Acidul *p*-toluensulfonic este cel mai important derivat monosulfonic al toluenului. Din acest motiv, procedeele tehnologice elaborate au drept scop obținerea sa cu randament maxim. Astfel, s-a brevetat sulfonarea toluenului cu SO_3 în SO_2 lichid [17, 18]. Conform unei variante [18], toluenul este tratat cu SO_3 dizolvat în SO_2, în raport 1/20—1/5, în două stadii. La început se încarcă toată cantitatea de SO_3 și o parte din toluen, în raport molar $\leqslant$5/1, se agită și se adaugă restul de toluen. Raportul molar total SO_3/toluen=(0,9—1,25)/1. După evaporarea SO_2 se obține acidul toluensulfonic, cu un conținut de 95—97% izomer para.

3.6.5.2. Sulfonarea xilenului

Metoda cu eliminarea azeotropă a apei de reacție, care permite folosirea mai eficientă a acidului sulfuric, se folosește cu succes pentru sulfonarea benzenului și toluenului. Pentru hidrocarburile cu punct de fierbere mai ridicat, cum sînt xilenii, aplicarea acestei metode este limitată de cantitățile importante de sulfone, a căror formare este favorizată de temperatura de reacție mai ridicată. Prin introducerea unui solvent inert cu punct de fierbere scăzut, care formează cu apa amestec azeotrop, se poate realiza

Scanned with OKEN Scanner

sulfonarea xilenilor cu eliminarea azeotropă a apei. Rezultate bune au fost obținute la sulfonarea *o*- și *m*-xilenilor cu acid sulfuric, în prezența eterului de pertol luat în raport gravimetric de 1/3 față de xilen. Prin aceasta metodă s-a diminuat considerabil cantitatea de *o*- și *m*-xilen-sulfone de la 14 la 0,4% și, respectiv, de la 27 la 0,2% [93].

3.6.6. SULFONAREA NAFTALINEI

Sulfonarea naftalinei în vederea obținerii acidului β-naftalinsulfonic, necesar fabricării β-naftolului, se efectuează cu acid sulfuric 93—96%, la temperatură de circa 163°C. În medie, compoziția masei de reacție este următoarea [56]:

acid β-naftalinsulfonic	64,3%
acid α-naftalinsulfonic	6,2%
acid sulfuric liber	7,5%

Randamentul în acid β-naftalinsulfonic depinde de temperatură, durata procesului și concentrația agentului de sulfonare. Ridicarea temperaturii peste 170°C conduce la formarea sulfonelor și derivaților disulfonici. Pentru a obține acid β-naftalinsulfonic de înaltă puritate, naftalina se sulfonează cu acid sulfuric de concentrație mai mică (84,5%), la temperatură ce scade în timpul reacției de la 160 la 155°C, cu distilarea unei părți din apa de reacție și din naftalină. În aceste condiții randamentul în acid β-naftalinsulfonic este de 98—100% [2].

Sulfonarea continuă a naftalinei cu acid sulfuric 96% în reactor tubular sau în cascadă, la 140—170°C și raport molar de H_2SO_4/naftalină = =0,71—1,22, a condus la obținerea de acid naftalinmonosulfonic, cu un conținut de acizi disulfonici sub 1%. În prealabil se face o preamestecare a reactanților la 130—170°C, pentru omogenizarea fazelor și îndepărtarea azeotropă a apei cu heptan [94].

Într-un brevet recent este descrisă sulfonarea naftalinei la acid β-naftalinsulfonic, într o cascadă de trei reactoare cu agitare, la 170—180°C. Acidul sulfonic se adaugă în fiecare reactor, astfel încît raportul acid sulfuric/naftalină să fie (0,96—0,98)/1. Concentrația acidului sulfuric folosit este de 95%, timp de reacție total două ore [32].

Acidul α-naftalinsulfonic aproape pur (conținut de izomer beta <2%) poate fi obținut prin acțiunea unei cantități echimoleculare de acid clorsulfonic asupra naftalinei în soluție de nitrobenzen, la temperatură de 25°C și mai mică. Acidul α-naftalinsulfonic cristalizează din nitrobenzen, în timp ce izomerul beta rămîne în soluție.

Pentru obținerea acidului 1, 5-naftalin-disulfonic naftalina se sulfonează cu acid clorsulfonic în soluție de tetracloretan [95]. Astfel, conform unui brevet japonez, se obține un randament de 72% prin sulfonarea naftalinei cu exces de acid clorsulfonic, în tetracloretan și adăugarea de SO_3 în dicloretan, la 15°C [96].

Scanned with OKEN Scanner

3.6.7. SULFONAREA ANTRACHINONEI

Pentru obținerea acidului *2-antrachinon-sulfonic*, antrachinona se tratează cu oleum 22% (în cantitate stoichiometrică), la 140—145°C, timp de cîteva ore. Masa de reacție se diluează cu apă într-un vas special, se filtrează antrachinona nereacționată care se recirculă, iar în filtrat se introduce soluția de clorură de sodiu pentru precipitarea sării de sodiu a acidului 2-antrachinon-sulfonic (sarea argintie). Produsul se utilizează la fabricarea alizarinei și 2-aminoantrachinonei.

În vederea disulfonării, la acizii 2,6- și 2,7-disulfonici, antrachinona se tratează cu oleum concentrat (40%) în exces, la temperatură de 190°C. Sulfomasa se diluează, se salifiază cu clorură de sodiu și se concentrează prin evaporare. Precipită sarea de sodiu a acidului 2,6-antrachinon-disulfonic care se separă prin filtrare. Prin concentrarea filtratului precipită sarea de sodiu a acidului 2,7-antrachinon-disulfonic.

Sulfonarea antrachinonei la acid *1-antrachinon-sulfonic* se efectuează într-un reactor de fontă cu oleum 20% și sulfat de mercur drept catalizator. Inițial, temperatura de reacție este de 50—60°C, ridicîndu-se apoi la 120°C. Cînd conversia antrachinonei ajunge la circa 50%, sulfomasa se diluează într-un vas special căptușit antiacid. Suspensia se filtrează de antrachinona nereacționată care, după spălare, se reîntoarce în proces. Filtratul se salifiază prin adăugare de clorură de potasiu, cînd precipită 1-antrachinon-sulfonatul de potasiu (sarea diamant). După filtrare, sarea diamant se spală cu o soluție diluată de clorură de potasiu și carbonat de sodiu pentru neutralizare. Sarea diamant se utilizează la obținerea 1-clor-antrachinonei sau a 1-amino-antrachinonei.

Acizii 1,5- și 1,8-antrachinon-disulfonici se obțin prin sulfonarea antrachinonei cu oleum de circa 36% SO_3, obținut „in situ" din acid sulfuric 90% și oleum 65%, în prezența sărurilor de mercur. La temperatura de 90°C se introduce catalizatorul, iar apoi succesiv antrachinona și oleum 65%. Temperatura se ridică la 120—125°C, menținîndu-se circa 4 ore, pînă cînd o probă luată din masa de reacție este complet solubilă în apă. După sulfonare masa de reacție se diluează cu acid sulfuric pînă la atingerea unei concentrații de 80% acid sulfuric. În soluția de această concentrație acidul 1,5-antrachinon-disulfonic este insolubil ; se filtrează și se spală tot cu soluție de acid sulfuric 80%. Se salifiază cu clorură de sodiu la cald, după care se răcește, se filtrează și se spală cu soluție de clorură de sodiu.

Filtratul acid de la prima filtrare, care conține acidul 1,8-antrachinon-disulfonic, se diluează cu apă și se salifiază la cald (80—85°C) cu clorură de potasiu. Suspensia se filtrează la cald pentru a evita precipitarea acizilor 1,6- și 1,7-antrachinon-disulfonici care apar ca produse secundare.

Haase și colaboratorii [97] brevetează un procedeu de sulfonare a 1, 5- și 1, 8-dihidroxi-antrachinonei în condiții care diminuează mult cantitatea de subproduse. Astfel, s-a obținut acid 1, 5-dihidroxiantrachinon-2, 6-disulfonic cu un randament de 92%, prin încălzirea 1, 5-dihidroxiantrachinonei timp de 12 ore, la temperatura de 135°C, cu oleum 3,33% SO_3. Sulfonarea 1, 8-dihidroxiantrachinonei cu acid sulfuric monohidrat, timp

de 16 ore la 110°C, a condus la acid 1, 8-dihidroxiantrachinon-2, 7-disulfonic, cu un randament de 91%.

3.6.8. SULFONAREA AMINELOR AROMATICE

Derivații sulfonici ai aminelor aromatice se pot obține fie prin metoda coacerii, fie prin sulfonarea în mediu de solvent.

Sulfonarea prin procedeul coacerii se realizează prin încălzirea sulfaților acizi ai aminelor în cuptoare speciale, sub vid (fig. 3.13). Se pot obține astfel acidul sulfanilic, acidul naftionic, acidul 1-aminoantrachinon 2-sulfonic, acidul 1, 8-diamino-naftalin-4-sulfonic.

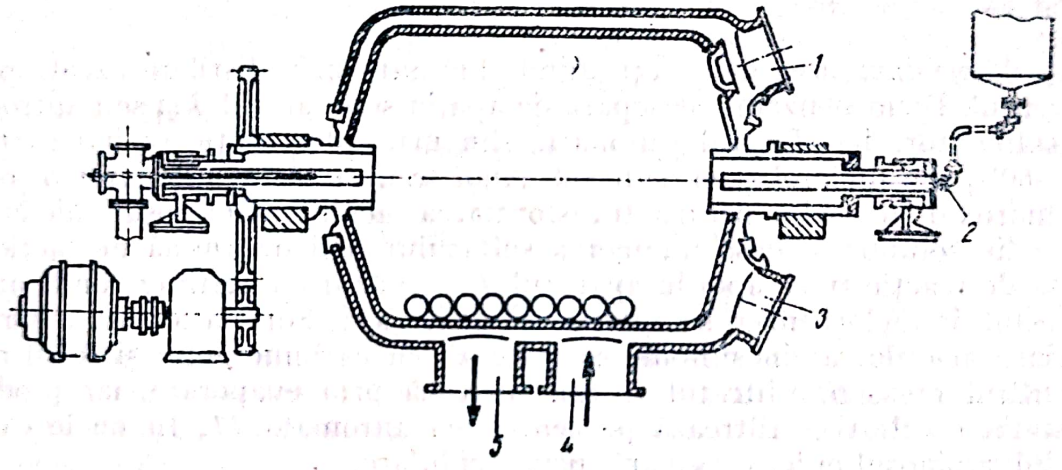


Fig. 3.13. Sulfonator tip tambur cu bile pentru sulfonarea aminelor aromatice prin procedeul coacerii :
1 — gură de vizitare ; *2* — alimentare ; *3* — descărcare ; *4* — intrare aer cald ; *5* — ieșire aer cald.

Sulfonarea în solvent se efectuează în prezența unor dizolvanți inerți, cu punct de fierbere ridicat, care au rolul de îndepărtare a apei de reacție prin distilare azeotropă. Se utilizează, în acest scop, clorbenzenul, di- și triclorbenzenul, solvent nafta, decalina, petrolul lampant. În figura 3.14 este prezentată schema unei instalații de obținere a acizilor arilaminosulfonici prin procesul sulfonării în solvent [98].

În sulfonatorul *1*, confecționat din fontă și prevăzut cu agitator și manta pentru încălzirea cu agent termic cu punct de fierbere ridicat, se introduce *o*-diclorbenzen (200—300 l/kmol amină) și amina aromatică. Se adaugă acid sulfuric 96—97% în exces de 1—2% față de stoichiometrie. Masa de reacție se încălzește treptat la 175—185°C, cînd se elimină umiditatea conținută în reactanți, prin răcitorul *2*, împreună cu fracțiile cu punct de fierbere mai scăzut din solvent. Se menține amestecul sub agitare un

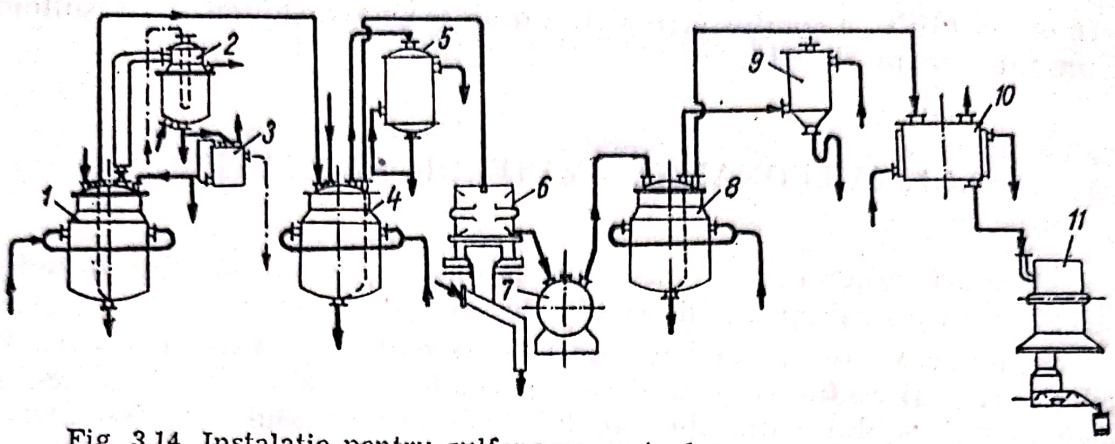


Fig. 3.14. Instalație pentru sulfonarea aminelor aromatice în solvent :
1 — sulfonator ; *2* — răcitor ; *3* — separator ; *4* — aparat distilare solvent ; *5* — răcitor ; *6* — filtre presă ; *7* — montejus ; *8* — evaporator ; *9* — condensator ; *10* — cristalizor ; *11* — centrifugă.

timp determinat, apa de reacție fiind eliminată prin distilare azeotropă cu solventul. Diclorbenzenul se separă de apă în separatorul *3* și se reintroduce în sulfonator. La sfîrșitul sulfonării, din masa de reacție se îndepărtează 50—60% din diclorebnzen, sub vid. Apoi se încarcă în sulfonator o soluție de hidroxid de sodiu pentru transformarea acidului aminosulfonic în sare de sodiu solubilă și descompunerea sulfatului acid de amină nereacționat. Masa de reacție trece apoi în aparatul *4*, prevăzut cu agitator, unde amina și restul de diclorbenzen se antrenează cu vapori. Soluția apoasă a sării de sodiu a acidului aminosulfonic se tratează cu cărbune activ și se filtrează pe filtrul presă *6*. Filtratul se concentrează prin evaporare, iar produsul cristalin rezultat se filtrează pe centrifuga automată *11*. În unele cazuri, acidul aminosulfonic se separă prin acidulare.

Pe această instalație se pot obține : acid naftionic din α-naftilamină, acid sulfanilic din anilină, acid 4-aminotoluen-3-sulfonic din *p*-toluidină, acid 3-aminotoluen-6-sulfonic din *m*-toluidină, acid dimetilsulfanilic din dimetilanilină, acid 2, 5-diclor-anilin-sulfonic din 2, 5-diclor-anilină, acid *m*-xilidin-5-sulfonic din *m*-xilidină. În cazul α-naftalaminei, nevolatilă, nu se face antrenarea acesteia cu vapori, ci extracție cu benzen sau tricloretilenă.

Avantajul acestui procedeu constă în menținerea unui regim termic constant, datorită fierberii solventului, și în obținerea unui randament ridicat în acid arilaminosulfonic.

Pentru obținerea acizilor diaminoantrachinonsulfonici, diaminoantrachinona se tratează cu acid sulfuric sub agitare energică, pentru formarea sulfatului de diaminoantrachinonă. Acesta se suspendă într-un solvent inert (triclorbenzen, hexaclorbenzen, decalină), se încălzește cîteva ore la 175—225°C, se menține apoi la 200°C, se răcește și se filtrează cînd se separă acidul diaminoantrachinonsulfonic [99].

Roe și Thirot [100, 101] au brevetat obținerea acizilor arilaminosulfonici prin tratarea dispersiilor sau soluțiilor arilaminelor corespunzătoare în soluții apoase sau etanolice de sulfit, bisulfit, pirosulfit sau hidrosulfit de

sodiu, potasiu sau amoniu cu agenți de oxidare (bioxid de mangan, acid cromic sau sărurile sale de Na, K, NH_4). Se lucrează la 40—80°C, la *p*H cuprins între 6—8,5 care se reglează prin adaos de acizi (HCl, H_2SO_4, H_3PO_4) sau bisulfit. Prin această metodă se obțin acizii : 1-aminonaftalin--4-sulfonic, 2-aminonaftalin 1-suflonic, 8-clor-1-aminonaftalin-4-sulfonic, 1--aminoantrachinon-2-sulfonic.

3.7. CLOROSULFONAREA

3.7.1. ASPECTE GENERALE

Introducerea grupei clorsulfonice, SO_2Cl, în structura compușilor organici reprezintă, în majoritatea cazurilor, o treaptă intermediară în obținerea altor produși, în special derivați sulfonamidați. Procedeul prezintă importanță în special pentru industria medicamentelor și industria produselor fitofarmaceutice [102—113].

Pentru reacția de clorosulfonare cu acid clorsulfonic este unanim acceptat mecanismul în două trepte [84, 114] :

$$ArH + HSO_3Cl \rightarrow ArSO_3H + HCl \quad (1)$$

$$ArSO_3H + ClSO_3H \rightleftharpoons ArSO_2Cl + H_2SO_4 \quad (2)$$

Acidul clorsulfonic este agentul de clorosulfonare cel mai utilizat. Gruparea clorsulfonică se mai poate introduce prin acțiunea unui amestec de SO_2 și Cl_2 în prezența unor catalizatori inițiatori radicalici, dar reacția se aplică în special în seria alifatică. În seria aromatică, se mai citează clorosulfonarea cu acid clorsulfonic și SO_3 [115], cu acid clorsulfonic și un agent de clorurare ($SOCl_2$, SO_2Cl_2, PCl_3, PCl_5) [103] și cu alți derivați ce conțin gruparea clorosulfonil, de exemplu N, N'-bis (clorosulfonilmalonamide) [116].

S-a arătat că în prezența unor adaosuri (P_2O_5, PCl_5, $POCl_3$) se poate realiza clorosulfonarea carbazolului și derivaților săi, cu randamente ridicate [117—119]. Se presupune că aceste adaosuri interacționează cu acidul clorsulfonic, conducînd la formarea clorurii de pirosulfuril, $S_2O_5Cl_2$. Aceasta reacționează cu derivatul sulfonic conform ecuației .

$$ArSO_3H + S_2O_5Cl_2 \rightarrow ArSO_2Cl + HOSO_2Cl \quad (3)$$

Spre deosebire de reacția (2), în reacția (3) nu se formează acid sulfuric care ar favoriza transformarea sulfoclorurii în acid sulfonic [117].

Într-un brevet japonez [120] este menționată adăugarea de săruri ale metalelor alcaline (K_2SO_4, K_3PO_4, NaCl, KCl, $ClSO_3Na$, Na_2CO_3) pentru clorosulfonarea fenoxibenzenului la fenoxibenzen-4, 4'-disulfoniclorură. Adaosul de săruri are drept scop legarea acidului sulfuric rezultat în proces, ceea ce favorizează deplasarea echilibrului reacției (2) în sensul formării sulfoclorurii.

3.7.2. FACTORII CARE INFLUENȚEAZĂ CLOROSULFONAREA

3.7.2.1. Factori termodinamici

Pentru reacția globală de clorosulfonare,

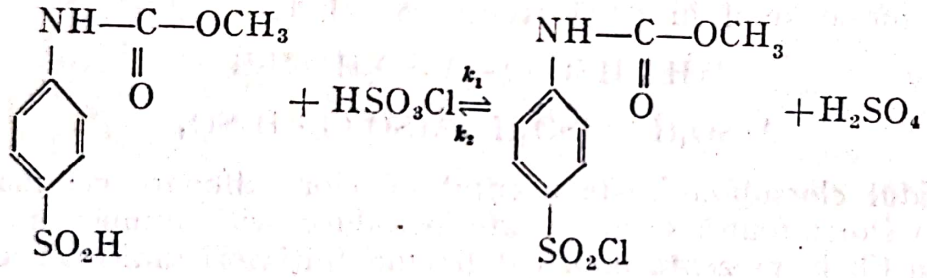
$$ArH + 2HSO_3Cl \rightarrow ArSO_2Cl + H_2SO_4 + HCl \qquad (3)$$

conform legii acțiunii maselor, randamentul în sulfoclorură este invers proporțional cu concentrația acidului sulfuric și acidului clorhidric în produsele de reacție.

$$[ArSO_2Cl] = \frac{K[ArH][HSO_3Cl]^2}{[H_2SO_4][HCl]} \qquad (2.14)$$

Acest fapt este confirmat de datele din literatură, care indică creșterea randamentului în cazul scoaterii acidului sulfuric din sistem. Se menționează, de asemenea, că adăugarea a 2,3% acid sulfuric în acidul clorsulfuric are ca rezultat descreșterea randamentului naftalen—1, 2, 5—trisulfoclorurii de la 97,7 la 85% [121].

Pentru reacția de clorosulfonare a acidului *p*-feniluretilansulfonic



(4)

Palm [122] a găsit valoarea constantei de echilibru,

$$K = \frac{k_1}{k_2} = 3{,}5$$

și a stabilit că aceasta nu depinde de temperatură.

Studii extensive asupra echilibrului reacțiilor de clorosulfonare a compușilor aromatici au fost publicate de Sprîskov și colaboratorii [121, 123, 124] și Iasnițki [125, 126]. Calculul constantei de echilibru între acid *p*-toluensulfonic și *p*-toluensulfoclorură, în mediu de acid clorsulfonic și sulfuric, a indicat valori cuprinse între 0,9 și 1,6. Pentru sistemul acid 2, 5-diclor-benzensulfonic-2, 5-diclor-benzensulfoclorură, în mediu de acid sulfuric și acid clorsulfonic, la 0°C, constanta de echilibru este 0,63, iar la 80°C este 0,67 [123].

3.7.2.2. Factori cinetici

Randamentul în sulfoclorură depinde de natura substratului aromatic, temperatură, durata procesului, aciditatea mediului și implicit, concentrațiile acidului clorsulfonic și acidului sulfuric, prezența unor adaosuri.

La temperaturi mai joase reacția de clorosulfonare este reversibilă; creșterea temperaturii favorizează deplasarea echilibrului în sensul formării sulfoclorurii, dar apare pericolul descompunerii acidului clorsulfonic.

În figura 3.15 este prezentată variația randamentului în sulfoclorură în timp, la clorosulfonarea acetanilidei la două temperaturi [127].

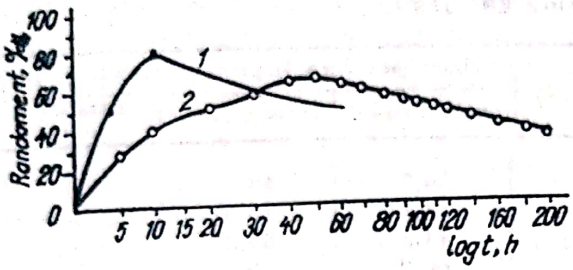


Fig. 3.15. Variația randamentului în sulfoclorură cu timpul la clorosulfonarea acetanilidei : *1*-40°C ; *2*-25°C.

Se remarcă randamentul mai ridicat, după un timp mai scurt, la temperatura de 40°C.

Studiind dependența constantei de viteză, k_1, pentru reacția (4), de temperatură și aciditate, Palm [122, 128, 129] a stabilit următoarea corelație :

$$\lg k_1 = C - \alpha H_0 \qquad (3.15)$$

în care : C este o constantă ;
H_0—funcția de aciditate ;
α—contantă egală cu 2,15.

Valoarea constantei C este funcție de temperatură și natura sistemului.

Astfel, constanta de viteză este corelată cu temperatura și funcția de aciditate prin relația :

$$\lg k_1 = 4{,}90 - \frac{31\,300}{4{,}574\,T} - 2{,}15\,H_0 \qquad (3.16)$$

sau, în termeni de concentrații ale acizilor,

$$\lg k_1 = 6{,}39 - \frac{12\,900}{4{,}574\,T} - 1{,}075 \lg \sqrt{\frac{[H_2O_4]}{[HSO_3Cl]}} \qquad (3{,}17)$$

Influența duratei procesului asupra randamentului în *p*, *p'*—disulfoclorură la clorosulfonarea carbanilidei la 25°C este ilustrată în figura 3.16 [125].

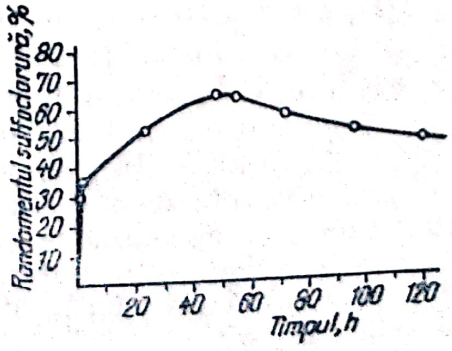


Fig. 3.16. Variația randamentului în *p*, *p'*-disulfoclorură la clorosulfonarea carbanilidei la 25°C.

S-a arătat anterior efectul pozitiv al unor adaosuri asupra reacției de clorosulfonare. În tabelul 3.17 [130] sînt prezentate date obținute la clorosulfonarea carbazolului în prezența P_2O_5 și PCl_5.

Tabelul 3.17.

Influența unor adaosuri asupra distribuției de izomeri la clorosulfonarea carbazolului, în intervalul de temperatură 60—100°C

Raportul componentelor, mol				Conținutul de izomeri în produsele de reacție, %mol		
Carbazol	Acid clorsulfonic	P_2O_5	PCl_5	Disulfoclorură	Trisulfoclorură	Tetrasulfoclorură
1	8	1,0	—	86,7	13,3	—
1	8	2,5	—	54,1	45,9	—
1	8	5,0	—	44,8	55,2	—
1	12	1,0	—	60,2	39,8	—
1	12	2,2	—	65,3	34,7	—
1	12	5,0	—	—	100	—
1	18	1,0	—	83,7	16,3	—
1	18	2,5	—	40,8	59,2	—
1	18	5,0	—	—	100	—
1	8	—	1,0	56,1	43,9	—
1	8	—	1,5	67,3	32,7	—
1	8	—	2,0	78,6	21,4	—
1	8	—	3,0	—	—	100
1	18	—	3,0	—	—	100

Se remarcă creșterea conținutului în tri- și tetrasulfocloruri cu creșterea cantității adaosurilor.

3.7.3. ASPECTE TEHNOLOGICE

În procesele de clorosulfonare se utilizează un exces de acid clorsulfonic. Astfel, pentru clorosulfonarea acetanilidei raportul molar optim acid clorsulfonic la acetanilidă este de 5/1. Aparatele de reacție sînt construite din oțel inoxidabil sau protejate antiacid și prevăzute cu un sistem de de agitare eficient și manta pentru încălzire sau răcire. În cazul în care substratul aromatic este solid, pe capacul reactorului este montat un transportor elicoidal pentru alimentare. Reactorul este prevăzut, de asemenea, cu un racord pentru eliminarea acidului clorhidric ; gazele evacuate sînt prinse într-o coloană de absorbție, care poate fi confecționată din gresie, cu umplutură de inele ceramice.

Temperatura de lucru diferă în funcție de natura substratului și a produsului urmărit. În general, în prima fază temperatura se menține mai scăzută, ridicîndu-se spre sfîrșitul reacției. De exemplu, în cazul sulfonării discontinue a acetanilidei, în reactor se încarcă acidul clorsulfonic, iar apoi se introduce, sub agitare, acetanilida, menținîndu-se temperatura de 30°C prin circulația solei în manta. Pentru perfectarea reacției, temperatura se ridică la 60°C.

Scanned with OKEN Scanner

După terminarea reacției, precipitarea sulfoclorurii și descompunerea excesului de acid clorsulfonic se realizează prin transvazarea masei de reacție într-un vas cu ghiață, sub agitare, cu o astfel de viteză încît temperatura să nu depășească 15°C. Sulfoclorura precipitată se separă prin centrifugare și se spală cu apă rece.

Într-un brevet românesc [131] se descrie o instalație continuă de clorosulfonare a compușilor aromatici. Reactorul este prevăzut cu un sistem de agitare format dintr-o succesiune de discuri montate pe un ax comun. Alimentarea se face continuu cu acid clorsulfonic de 94% și compus aromatic; masa de reacție străbate reactorul de sus în jos, după care intră în vasul de descompunere. Distribuirea masei de reacție în acest vas se face prin intermediul unui distribuitor rotativ, montat pe același ax cu agitatorul. Temperatura soluției acide în zona de descompunere se menține scăzută (15—20°C) prin recircularea soluției într-un răcitor separat.

În această instalație se pot clorosulfona atît hidrocarburi solide cît și lichide, în condițiile obținerii unor randamente ridicate,

În majoritatea instalațiilor de clorosulfonare acidul clorhidric degajat în reacție este absorbit în coloane cu stropire cu apă. Soluția de acid clorhidric rezultată ridică probleme dificile legate de manipulare. Cercetători japonezi [114] consideră că înlocuirea apei cu acid clorsulfonic, ce conține un mare exces de SO_3 (20%), permite regenerarea eficientă a acidului clorsulfonic:

$$HSO_3Cl \cdot SO_3 + HCl \rightarrow 2HSO_3Cl$$

În acest mod se realizează economii de acid clorsulfonic de circa 50%

3. BIBLIOGRAFIE

1. Vorojțov N.N., *Bazele sintezei produșilor intermediari și a coloranților*, Ed. Tehnică București, 1954.
2. Venkataraman K., *The Chemistry of Synthetic Dyes*, vol. III, Academic Press, New-York—London, 1970.
3. Johnson G.R., Crynes B.L., *Ind. Eng. Chem. Process Des. and Develop.*, 13 (1), 6, 1974.
4. Gilbert E.E., Jones E.P., *Ind. Eng. Chem.*, 52 (7), 629, 1960.
5. Luecken J.J., Brev. S.U.A., Nr. 3636090/1972; *Ref. j. him.*, 21 H 118 π, 1972.
6. Gold F., Stratchell D.P.N., *J. Chem. Soc.*, 1635, 1956.
7. Kaandorp A.W., Cerfontain H., Sixma F.L., J, *Rec. trav. chim.*, 81, 969, 1962.
8. Hartwig J., Bathory I., Csikos R., Vad J., Bartha B., Brev. R.P.U., Nr. 167017/1976. *Ref. j. him.*, 2 H 156 π, 1979.
9. Cerfontain H., Hofman H.J., Telder A., *Rec. trav. chim.*, 83, 493, 1964.
10. Gnedin B.G., Rudakova N.I., Sprîskov A.A., *Izv. V.U.Z., S.S.S.R. Him. i him. tehnol.*, 14 (10), 1530, 1971.
11. Leșcev V.V., Haritonov V.V., Spîrskov A.A., Anikeev I.A., *Izv. V.U.Z. S.S.S.R. Him. i him. tehnol.*, 14 (10), 1540, 1971.
12. Kukușkin E.P., Potapova T.I., Sprîskov A.A., Litkina N.I., *Izv. V.U.Z. S.S.S.R. Him. i. him tehnol.*, 15 (3), 378, 1972.

Scanned with OKEN Scanner

55. Anoşin S.A., Makarova E.G., Molodţova V.I., Sizov S. Y., Suhano S.V., Fokina O.L., Skolnîi V.G., *Him. Prom.*, 7, 496, 1978.
56. Lupuşor Gh., Merică Ec., Gorea C., Gorduza V., *Ingineria sintezei intermediarilor aromatici, I., Baze teoretice*, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1977.
57. * * * *International Critical Tables of Numerical Data, Physics, Chemistry and Technology*, 5th vol., Mc. Graw Hill Book Co., New York, 1929.
58. Martinsen H., *Zeitschr. physik Chemie*, 62, 713, 1908.
59. Cowdrey W.A., Davies D.S., *J. Chem. Soc.*, 1871, 1949.
60. Eaborn C., Taylor R., *J. Chem. Soc.*, 1480, 1960.
61. Gold V., Satchell D.P.N., *J. Chem. Soc.*, 1635, 1956.
62. Cerfontain H., Kandoorp A.W., Sixma F.L.J., *Rec. trav. chim.*, 79, 935, 1960.
63. Vollbracht L., Cerfontaan H., Sixma F.L.J., *Rec. trav. chim.*, 80, 11, 1961.
64. Kilpatrick M., Meyer M.W., Kilpatrick M.L., *J. Phys. Chem.*, 64, 1433, 1969.
65. Young T.F., Walrafen G.E., *Trans. Faraday Soc.*, 57+, 34, 1961.
66. Hood G.C., Reilly C.A., *J. Chem. Phys.*, 27, 1126, 1957.
67. Sprîskov A., Iakovleva Z.A., *Izv. V.U.Z. S.S.S.R. Him. i. technol.*, 12 (4), 439, 1969
68. Leitman Ya. J., Pevzner M.S., *J. Prkl. Him.*, 32 (8), 1842, 1959.
69. Kaandorp A.W., *A Kinetic Study on the Homogeneous Sulfonation of Benzene and Some Alkylbenzenes in Aqueous Sulphuric Acid.*, Academisch proefschrift, Groningen, 1963.
70. Kilpatric M., Meyer M.W., *J. Phys. Chem.*, 65, 530, 1961.
71. Emelin V.P., Zolotarev E.K., Iudin A.M., *Him. Ptrom.*, 1, 30, 1965.
72. Pakter M.K., Gorohova Z. Ya., *J. Prikl. him.*, 44 (3), 589, 1971.
73. Kirienko K.G., Sergheevna M.M., *J. Prikl. Him.*, 39 (4), 1445, 1966.
74. Trube W., *Ber.*, 24, 360, 1891.
75. Vrba Z., Allan Z.J., *Collection Czachoslov. Chem. Commun.*, 33 (8), 2502, 1968.
76. Vrba Z., Allan Z.J., *Tetrahedron Lett.*, 43, 4507, 1968.
77. Lanteri A., *J. Amer. Oil. Chem. Soc.*, 55 (1), 128, 1978.
78. Susuki R., Tanimori S., Toyoda S., Ogoshi Z., Brev. R.F.G., Nr. 2138326/1972; C.A., 77, 22116 j, 1972.
79. Koebner A. Brev. englez Nr, 1434019/1972, *Ref. j. him.*, 24, H 179 π, 1976.
80. Lanteri A., Brev. Nr. 2107968/1971; C.A., 76, 45935u, 1972.
81. Motl Ch. W., Brev. R.F.G., Nr. 1468490/1971; C.A., 76, 24214t, 1972.
82. Susuki R., Tanimori S., Tayoda S., Ogoshi T., Brev. S.U.A., Nr. 3839391/1971, *Ref. j. him.*, 1 H 94 π, 1976.
83. Melloh W., Bloch M., Inglis R.P., Koebnar A., Leu A., *Tenside*, 13 (1), 15, 1976.
84. Groggins P.H., *Unit Processes in Organic Synthesis*, 5th Ed., McGraw Hill Book Co., New York, 1958.
85. Feilchenfeld H., *Ind. Eng. Chem.*, 48 (10), 1935, 1956.
86. Leşcev V.T., Haritonov V.V., Sprîskov A.A., Stepanova V.S., *Izv. V.U.Z. S.S.S.R.-Him. i. him. tehnol.*, 17 (4), 621, 1974.
87. Horyna J., Kohoutek V., Kramasky M., Brev. cehoslovac Nr. 1722469/1978; *Ref. j. him.*, 3 H 183 π, 1979.
88. Planovski A.N., Gurevici D.A., *Apparatura promîşlenosti poliproductov i krasitelei*, Goshimizdat, Moskva, 1961.
89. Thoma M., Brev. R.F.G., Nr. 1812646/1970; C.A. 73, 45127 v, 1970.
90. Nuibergovic S., Hribar A., Kem. Ind., 20 (5), 231, 1971, C.A., 76, 24846a, 1972.
91. Luecken J.I., Brev. S.U.A., Nr. 3636090/1972; C.A., 79, 85552 y, 1972.
92. Keiichi T., Kanji M., Shigeyasu I., Brev. S.U.A., Nr. 4086256/1978, *Ref. j. him.* 2 H 80 π, 1979.
93. Gnedin B.G., Ciudinova G.P., Baranova T.A., Bikova V.V., *Izv. V.U.Z. S.S.S.R., Him. i. him. tehnol.*, 17 (5), 769, 1974.
94. Bild stein S., Lademann R., Pietzeche S., Schaffer G., Brev. R.F.G., Nr. 91249 z, 1974.
95. Ikeda T., Kiemidzu I., Fudziesi N., Brev. japonez Nr. 48—38699/1970, *Ref. j. him.*, 14 H 259 π, 1974.

Scanned with OKEN Scanner

4. ALCHILAREA

4.1. ASPECTE GENERALE

Procesul de alchilare constă în introducerea de grupe alchil în molecula unui compus organic prin reacții de substituție sau adiție.

Alchilarea compușilor aromatici, în nucleu sau la substituenții acestuia, presupune formarea următoarelor tipuri de legături:

— legături C—C (carbon-carbon ;
— legături N—C (azot-carbon);
— legături O—C (oxigen-carbon) ;
— legături C—Me—C (carbon-metal-carbon) ;
— legături de tip sare la un atom de azot terțiar.

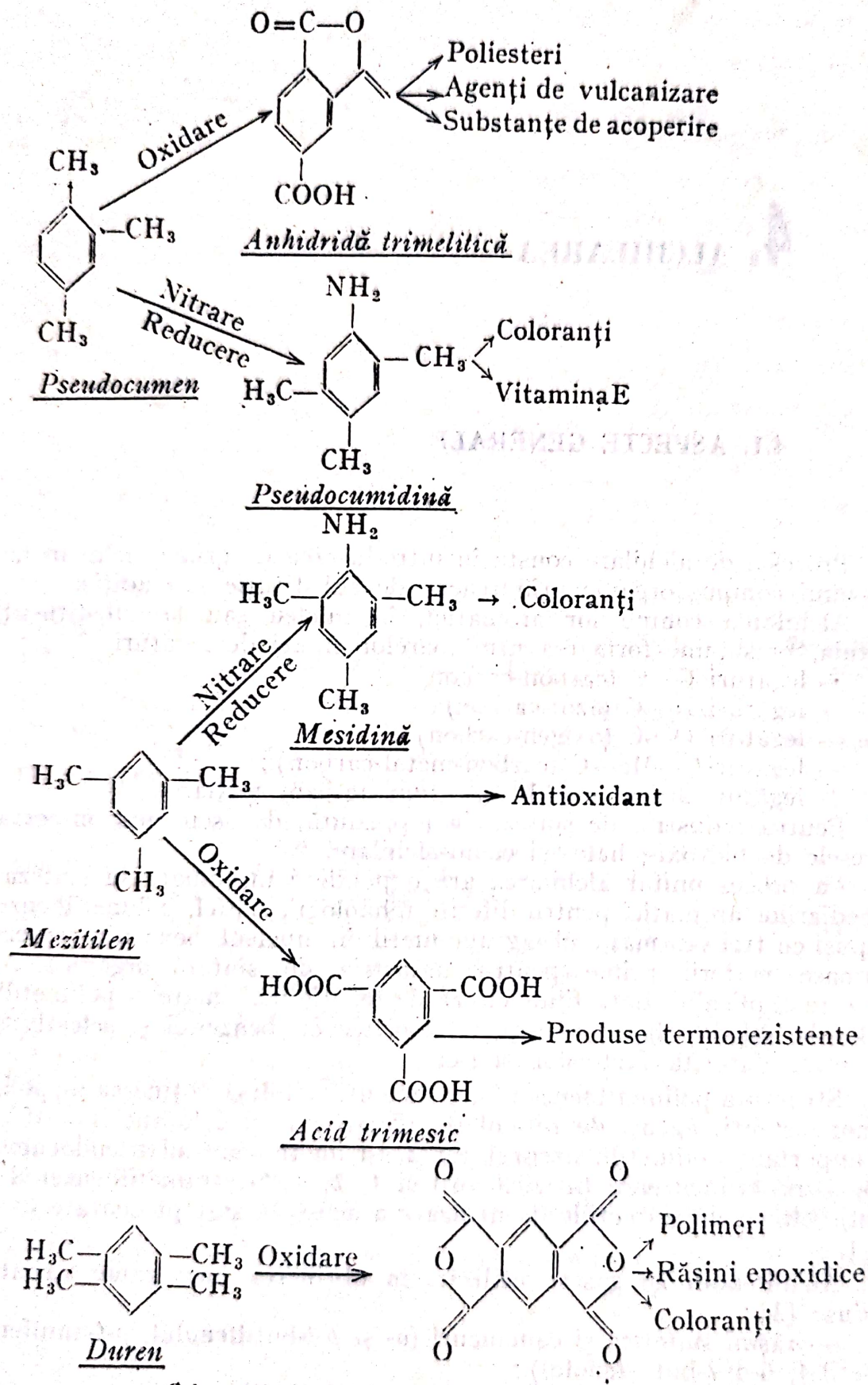
Pentru industria de sinteză fină prezintă, de asemenea, importanță procesele de hidroxi-, halo- și ciano-alchilare.

Ca proces unitar alchilarea are o pondere însemnată în sinteza intermediarilor aromatici pentru diferite tehnologii. Astfel, polimetilbenzenii-compuși cu trei sau mai multe grupe metil în nucleul benzenic reprezintă valoroase materii prime pentru industria de sinteză organică. Acest fapt este explicabil, dată fiind viteza de reacție mai mare a polimetilbenzenilor la substituția în nucleu, comparativ cu benzenul și selectivitatea mai mare datorită factorilor sterici.

Structura polimetilbenzenilor îi face utilizabili la obținerea de polimeri termorezistenți, agenți de reticulare, plastifianți și coloranți [1—10]. Cei mai importanți polimetilbenzeni sînt, 1, 2, 4-trimetilbenzenul (pseudocumenul) 1, 3, 5-trimetilbenzenul (mezitilenul) și 1, 2, 4, 5-tetrametilbenzenul (durenul). Cîteva din direcțiile de utilizare a acestora sînt prezentate în schema 1.

Alchilfenolii își găsesc utilizări în obținerea unei game variate de produse [3] :

— rășini sintetice și cauciucuri (*o*- și *p*-*t*-butilfenolul, *p*-*t*-amilfenolul, 3-metil-4, 6-di-*t*-butil-fenolul) ;
— plastifianți (*o*-*t*-butilfenolul, heptil-fenolul) ;



Schema 1 — Direcții de utilizare a unor polimetilbenzeni [4]

— medicamente, coloranți, pesticide (*p*-*t*-amil-fenolul, *p*-*t*-octilfenolul, *o*- și *p*-fenil-fenolul, *p*-cumil-fenolul, 2-clor-4-fenil-fenolul) ;
— produse odorante (*o*- și *p*-*t*-butil-fenolul) ;
— detergenți (*o*-*t*-butil-fenolul, heptil-, octil- și nonil-fenolul) ;
— antioxidanți (*m*-*t*-butil-fenolul, 4-metil-2-*t*-butil-fenolul, 4,4' bis-(2, 6-di-*t*-butil) -fenolul.

Alchilaminele aromatice au importanță deosebită ca intermediari în sinteza unor coloranți triarilmetanici, chinoniminici, oxazinici, tiazinici. Astfel, dimetilanilina se folosește la sinteza următorilor coloranți : auramină, verde de malachit, metilviolet, cristal violet, albastru de metil.

Dietilanilina se folosește drept cocatalizator în reacții de polimerizare, inhibitor al coroziunii acide a aparaturii metalice, antioxidant precum și în sinteze de coloranți.

Marea diversitate a compușilor alchilați folosiți în indutria organică modernă se realizează prin utilizarea agenților de alchilare adecvați, în condiții de presiune, temperatură și catalizator strict determinate.

4.2. AGENȚI ȘI CATALIZATORI DE ALCHILARE

Alchilarea compușilor aromatici (tabelul 4.1) se realizează cu agenți de alchilare ce aparțin următoarelor clase :

— olefine (etilenă, propilenă, butilenă, izobutilenă, diizobutilenă, amilene, octenă, izooctenă, decenă etc.) ;
— alcooli (metilic, etilic, *t*-butilic, izobutilic, alcooli alifatici superiori) ;
— sulfați de alchil (sulfat de dimetil, sulfat de dietil) ;
— halogenuri de alchil și aralchil (iodură și clorură de metil, bromură de etil, halogenuri de *t*-alchil, clorură de benzil) ;
— esteri alchilici ai acizilor aril-sulfonici și aril-fosfonici (esterii metilic și etilic ai acizilor *p*-toluensulfonic, triclormetilfosfonic, aril-triclormetil fosfonic) ;
— compuși cuaternari de amoniu (clorura de feniltrimetilamoniu) ;
— compuși organo metalici (halogenuri de zinc-alchil, plumb tetraetil, clorură de etil magneziu) ;
— alți agenți (trialchilfosfați, formaldehida etc).

Cel mai frecvent se folosesc drept agenți de alchilare alchenele și halogenurile de alchil. Reactivitatea relativă a halogenurilor de alchil este determinată de structura acestora și de natura halogenului [9]. În cazul alchilărilor catalizate de $AlCl_3$ sau HF și efectuate cu halogenuri de *n*-butil sau *t*-butil, ordinea de reactivitate este următoarea : $F > Cl > Br > I$.

Folosirea halogenurilor de alchil drept agenți de alchilare, în prezența catalizatorului BF_3, indică o variație crescătoare a reactivității acestora de la halogenura primară la cea terțiară.

În cazul utilizării alchenelor în calitate de agenți de alchilare, ordinea de reactivitate variază astfel :

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 4.1.

Agenți și catalizatori de alchilare

Compusul supus alchilării	Agentul de alchilare	Catalizatorul	Produsul alchilat	Bibliografie
		Legătura carbon-carbon		
Benzen	Olefine	$AlCl_3$	Mono- și poli-alchilbenzeni	11, 12
Benzen	Olefine	Alumino-silicați	Alchil-benzeni	13
Benzen	Olefine	H_2SO_4	Alchil-benzeni	14
Benzen	Etilenă	BF_3 pe Al_2O_3	Etil-benzeni	15
Benzen	Etilenă	Fosfor-diatomită	Etilbenzen	16
Benzen	Etilenă	Zeoliți	Etilbenzen	17,18
Benzen	Propilenă	$C_2H_5AlCl_2+TiCl_4$ sau $+ NiCl_2$	Izopropil-benzeni	19
Benzen	Propilenă	Zeoliți + SiO_2 pe Al_2O_3	Izopropil-benzeni	20,21
Benzen	Propilenă, butilenă	$AlCl_3$; H_2SO_4 ; $BF_3.H_3PO_4$; $BF_3.H_2O$	Propil-benzeni, butil-benzeni	22
Benzen	*n*-Octenă	$C_2H_5AlCl_2$	Octil-benzeni	23
Benzen	1-Dodecenă	Acid silicotungstic pe pe suport	Fenil-dodecani	24
Benzen	Alcooli etilic și *n*-propilic	Zeolit CaY + SiO_2/Al_2O_3	Etil — și propilbenzeni	25
Toluen	Acetilenă	$H_2SO_4+HgSO_4$	Vinil-toluen	26
Toluen	Etilenă	—	Etil-tolueni	27
Toluen	Propilenă	$C_2H_5AlCl_2$+cloruri de Co^{2+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}, Ta^{5+}	Cimeni	28
Toluen	Propilenă	Alumino-silicați	Cimeni	29
Toluen	Propilenă	Zeoliți CaY	Cimeni	30
Etilbenzen	Propilenă	$AlCl_3$	Etil-izopropil-benzeni	31
Etilbenzen	Propilenă	Zeoliți CaY	idem	30
Xileni	Etilenă, propilenă	BF_3 ; P_2O_5 pe kisselgur	Xileni alchilați	32
Xileni	Ciclopentenă	AlC_3	Alchil-ciclopentil-benzeni	33
Xileni	Clorură de metil	$AlCl_3$	Trimetil-benzeni	34
m-Xilen	Acetilenă	$H_2SO_4+HgSO_4$	Dixilil-etan	35
p-Xilen	Cloruri de *t*-pentil	$AlCl_3$; HF	*p*-Xileni alchilați	36
Mezitilen	Metanol	Aluminosilicați	1,2,3,5-tetrametilbenzen (izoduren)	37
Izopropil-benzen	Propilenă	Zeoliți CaY	Diizopropil-benzen	30
Clorbenzen	Propilenă	HF	Izopropil-clorbenzeni	38
Clorbenzen	Izobutilenă	HF	*p*-*terț*-Butil-clorbenzen	39
Naftalină	Propilenă, 1-butenă, *cis*-2-butenă, *trans*-2-butenă, izobutilenă, diizobutilenă	$BF_3.H_3PO_4$	2-Monoalchil-naftaline	40

Tabelul 4.1. (continuare)

Compusul supus alchilării	Agentul de alchilare	Catalizatorul	Produsul alchilat	Bibliografie
Naftalină	Formaldehidă	—	Naftalină clorometilată	41
Naftalină	*t*-Butil-litiu	—	1-și 2-*t*-butil-naftaline	42
Fenol	Olefine	H_2SO_4 ; $AlCl_3$; $ZnCl_2$; $C_6H_4CH_3SO_3H$ $BF_3(C_2H_5)_2O$	Alchil-fenoli	43
Fenol	Olefine	Acid benzensulfonic; cationiți	Alchil-fenoli	44
Fenol	Izobutilenă	HF	*p*-*t*-Butil-fenol	45
Fenol	Izobutilenă	Cationiți	idem	46
Fenol	Izobutilienă	Fenoxid de aluminiu	2,6-di-*t*-Butil-fenoli	47
Fenol	Metil-acetilenă	$MnSO_4$	Difenil-propan	48
Fenol	*i*-Octenă	H_2SO_4	*i*-Octilfenol	49
Fenol	α-Pinen	Cationiți	*o*-și *p*-Izobornil-fenol	50
Fenol	Metanol	Acid fosforic pe kisselgur	Crezoli	51
Fenol	Alcool izobutilic	H_2SO_4	*p*-*t*-Butil-fenol	52
Fenol	Alcooli	Fosfat de aluminiu pe suport de alumină	Alchil-fenoli	53
Fenol	Halogenuri de alchil	$AlCl_3$; $ZnCl_2$; $FeCl_3$; BF_3	Alchil-fenoli	54
Fenol	Clorură de *t*-butil	Zeoliți	*t*-Butil-fenoli	55
o-Crezol	Metanol	Oxid de aluminiu activat	2,6-xilenol	56
p-Crezol	Stiren	Cationiți	2-(α-Metilbenzil)-4-metil-fenol ; 2,6-di-(α-metilbenzil)4-metil-fenol	57
p-Crezol	Izobutilenă	Cationiți	*t*-Butil-metil-fenoli	58,59
Bifenil	Alcooli, olefine	$BF_3.H_3PO_4$; BF_3 ; H_2SO_4	Bifenil substituit	60
		Legătura azot-carbon		
p-Anisidină, *p*-fenitidină	Alcooli alifatici C_5 și superiori, alcooli ciclo-alifatici	Ni Raney	N-alchil-derivați	61
N-Metil anilină	Metanol	Silice-alumină	N,N-Dimetilanilină	62
Anilină	Etanol	H_2SO_4 ; HCl ; HBr ; HI ; H_3PO_4	N-Etil-anilină, N,N-dietil-anilină	63
Anilină	Etanol	Al_2O_3	N-Etil-anilină	64
Anilină	Metanol	H_2SO_4 ; HCl	N,N-Dimetil-anilină	65

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 4.1. (continuare)

Compusul supus alchilării	Agentul de alchilare	Catalizatorul	Produsul alchilat	Bibliografie
Anilină	Esteri ai acizilor triclormetil-fosfonici și aril-triclormetil-fosfonici	—	N-alchil-aniline	66
Clorbenzen	N-Metil-amină	Compuși ai cuprului	N-Metil-anilină	67
		Legătura oxigen-carbon		
Fenol	Izobutilenă	H_2SO_4	Eterul *t*-butilic al fenolului	68
p-Crezol	Izobutilenă	H_2SO_4	Eterul *t*-butilic al *p*-crezolului	68

i-amilenă > *n*-amilenă > *n*-butilenă > propilenă > etilenă

Gradul de ramificare a alchenei are o influență pozitivă asupra vitezei de reacție.

În afara catalizatorilor clasici ai reacțiilor de alchilare-acizi Lewis ($AlCl_3$, $ZnCl_2$, BF_3, $AlBr_3$, SbF_5 etc.) și acizi Brönsted (HF, H_2SO_4, H_3PO_4)— în practica industrială se folosesc în mod curent și alte tipuri de catalizatori (v. tabelul 4.1) care includ metale (Ni Raney), oxizi metalici (Al_2O_3, MoO_3, CoO), săruri metalice ($HgSO_4$, $NiSO_4$, $MnSO_4$) rășini schimbătoare de ioni, site moleculare (zeoliți).

Clasificarea riguroasă a catalizatorilor industriali nu este posibilă întrucît marea lor majoritate reprezintă amestecuri de unul doi, sau mai mulți componenți activi ($H_2SO_4+HgSO_4$, zeoliți+SiO_2/Al_2O_3 etc.). De asemenea, adaosul unor mici cantități de agenți donori de protoni (H_2O, acizi halogenați) se dovedește util pentru îmbunătățirea activității catalizatorului.

În funcție de natura catalizatorului și a reactanților, procesul de alchilare poate fi condus fie în sistem omogen, fie eterogen.

4.3. FACTORI CARE INFLUENȚEAZĂ ALCHILAREA

4.3.1. FACTORI TERMODINAMICI

Ca și în cazul celorlalte procese, este necesară cunoașterea principalelor funcții termodinamice (energia liberă a reacției, efectul termic, constanta de echilibru și conversia la echilibru pentru toate reacțiile probabile în sistem), în scopul evidențierii condițiilor optime pentru obținerea produsului util.

De exemplu, pentru reacția:

$$C_6H_6+C_2H_4 \rightleftharpoons C_6H_5—C_2H_5 \quad (1)$$

constanta de echilibru

$$K = \frac{[C_6H_5—C_2H_5]}{[C_6H_6]\,[C_2H_4]} \quad (4.1)$$

prezintă o dependență marcantă de presiunea de echilibru a etilenei și, implicit, de temperatură. Valorile $\lg K$ de 11,60 la 27°C și 7,07 la 127°C corespund unei presiuni de echilibru a etilenei de 10^{-4} mmHg și, respectiv, 0,2 mmHg [69].

În cazul alchilării benzenului cu propilenă, presiunea de echilibru a olefinei la 27°C este de aproximativ 10^{-3} mmHg, ceea ce indică o deplasare a echilibrului spre dreapta, în sensul formării alchilbenzenilor.

În același sens și din aceleași considerente, este deplasat și echilibrul reacțiilor secundare, consecutive, dintre monoalchilbenzeni și olefină ce conduc la produși di- și poli-alchilați.

Fiecare dintre aceste reacții este reversibilă; distribuția produselor depinde de raportul constantelor de echilibru respective.

4.3.2. FACTORI CINETICI

Alegerea condițiilor optime ale proceselor de alchilare necesită studiul detaliat al diferiților factori care afectează viteza de reacție. Temperatura de lucru, presiunea, natura catalizatorului, raportul molar al reactanților, viteza de circulație a reactanților sînt factori care influențează în cea mai mare măsură viteza de reacție. Limitele de variație ale acestora diferă de la caz la caz, în funcție de:

— natura produsului alchilat urmărit (compus mono- sau poli-alchilat, poziția grupei alchil introduse);

— natura reactanților;

— natura fazelor în contact.

4.3.2.1. Influența temperaturii

Alegerea temperaturii este corelată cu tipul agentului de alchilare. Astfel, alchilarea cu metanol, etanol, halogenuri de alchil necesită temperaturi mai ridicate decît alchilarea cu sulfat de dimetil sau de dietil sau cu *p*-toluen-sulfonat de metil.

Unele reacții de alchilare sînt exoterme și necesită, prin urmare, răcire. Creșterea temperaturii peste o anumită limită poate cauza migrarea unei grupe alchil la nucleul aromatic, ca în cazul sulfatului de dimetil-anilină care poate trece în N-metil-*p*-toluidină.

Cu creșterea temperaturii crește probabilitatea apariției reacțiilor secundare. De asemenea, variația temperaturii modifică raportul izomerilor. Astfel, Minachev [25] și Sidorov [70] au găsit că temperatura optimă de alchilare a toluenului cu etilenă este de 375°C, cînd randamentul în monoetil-

toluenі este de 40,8% din cel teoretic ; randamentul la echilibru este de 48%. În acest caz, în afara produselor de alchilare normale, se formează produse ale reacţiilor secundare, dintre care cea mai importantă este disproporţionarea toluenului la benzen şi xileni şi alchilarea benzenului format cu etilenă. Aceste reacţii apar, în principal, la temperaturi mai mari de 300°C, iar proporţia lor creşte cu temperatura. Din etiltoluenii ce se formează, 70—80% reprezintă amestec de izomeri meta şi para, în timp ce la 250°C izomerii meta şi para reprezintă 69%, iar izomerul orto 31%. La 300°C izomerii meta şi patra sînt în proporţie de 81%, iar izomerul orto reprezintă 19%. Creşterea mai departe a temperaturii nu mai afectează semnificativ raportul acestor izomeri, în schimb creşte randamentul în polialchilderivaţi.

4.3.2.2. Influenţa presiunii

În majoritatea alchilărilor, reacţia decurge cu micşorarea numărului de moli ; în aceste cazuri, conform principiului Le Châtelier, presiunea favorizează formarea produsului de alchilare. De asemenea, în alte cazuri şi în special în acelea care implică ca agenţi de alchilare halogenuri de alchil inferioare, presiunea este folosită în scopul menţinerii reactanţilor în fază lichidă.

Romadan şi Romadan [71] au găsit că pentru alchilarea benzenului cu alcooli hexilic, heptilic şi octilic, în prezenţă de BF_3, randamentul este mai mare la presiunea ridicată (30 at, circa 70—90% faţă de 57—68% la presiunea atmosferică). De asemenea, Romadan s.a. [72—75] au arătat că naftalina şi difenilul se alchilează relativ uşor cu aclooli şi BF_3, la temperatură ridicată. Se obţin, în principal, monoalchilnaftaline şi monoalchildifenili. Dacă reacţia se conduce la 20—30 at, creşte cantitatea de hidrocarburi dialchilate. În cazul difenilului se obţin, în principal, în condiţii de presiune, *p*-alchildifenili.

4.3.2.3. Influenţa naturii catalizatorului

Alegerea combinaţiei adecvate agent de alchilare-catalizator pentru o reacţie industrială depinde de considerente economice, de echilibrul reacţiei, de viteza de reacţie rezultată.

Catalizatorii de alchilare acţionează atît asupra vitezei de reacţie cît şi asupra distribuţiei produselor. În afară de reacţia principală pot apare reacţii de izomerizare atît ale agentului de alchilare, cît şi ale grupelor alchil din produsul de reacţie format, reacţii de polimerizare, dezachilare, disproporţionare. Astfel, încă în anul 1891, Baur [76] a stabilit că la alchilarea *m*-xilenului cu bromură de izobutil în prezenţă de $AlCl_3$ se formează *t*-butil-*m*-xilenul şi nu izobutil-*m*-xilen. De asemenea, prin încălzirea *m*-xilenului cu alcool izobulitic, în prezenţă de $ZnCl_2$ [77] s-a obţinut tot derivatul *t*-butilic.

Alte reacţii secundare pot avea loc în urma interacţiunii catalizator-hidrocarbură. Astfel, alchilarea benzenului în prezenţa $AlCl_3$ poate conduce la hidrogenarea benzenului la ciclohexan sau la izomerizarea acestuia la

Scanned with OKEN Scanner

ciclopentan, ceea ce are ca urmare impurificarea benzenului de recirculare, care trebuie rectificat înainte de reintroducerea în proces.

S-a observat că prezența HCl determină rearanjarea *t*-pentil-benzenului la 1, 2-dimetil-propilbenzen și 2-metil-3-fenil-butan și că produsul principal în alchilarea benzenului cu halogenură de *t*-pentil sau izopentil este alchilbenzenul secundar [78].

În ultimii ani, atenția cercetătorilor [19, 28] s-a îndreptat spre folosirea drept catalizatori de alchilare în reacția hidrocarburi aromatice—olefine a unor compuși alumino-organici sau complecși, dintre care unii s-au dovedit a fi foarte activi. Astfel, la alchilarea hidrocarburilor aromatice cu ciclohexenă, în prezența $(C_2H_5)_3Al_2Br_3$, randamentul în produs alchilat a atins 76,5%

Lesment [23] recomandă pentru obținerea alchilbenzenilor cu resturi alchil în catena laterală, de la C_2H_5 la $C_{16}H_{33}$, folosirea unor sisteme catalitice alcătuite din AlX_3, AlR_nX_{3-n} (unde R=alchil, aril sau cicloalchil) și halogenuri de titan, vanadiu, zirconiu, crom sau fier.

Studiind efectul adăugării unor cloruri ale metalelor tranziționale din grupele IV—VIII la diclorura de etilaluminiu în procesul de alchilare a toluenului cu propilenă, Korneev ș.a. [28] observă că :

— clorurile de nichel, niobiu și titan măresc gradul de transformare a toluenului ;

— clorurile de mangan, molibden și wolfram nu influențează practic gradul de transformare a hidrocarburii ;

— clorurile de cobalt, fier, crom, vanadiu, tantal determină scăderea gradului de transformare a hidrocarburii ;

— pentru obținerea cimenului ca produs principal al reacției și în același timp cu conținut minim de produși polialchilați, catalizatorii trebuie să conțină pe lîngă $C_2H_5AlCl_2$ și cloruri de Co^{2+}, Fe^{3+}, Cr^{3+} și Ta^{5+} (tabelul 4.2.).

Tabelul 4.2.

Influența adaosurilor de cloruri ale metalelor tranziționale la $C_2H_5AlCl_2$ asupra compoziției alchilatului și gradului de transformare a toluenului în procesul de alchilare cu propilenă (temperatură—60°C ; timp de reacție—1 oră; cantitatea de $C_2H_5AlCl_2$—20 mmoli/litru toluen)

Clorura metalului tranzițional	Compoziția alchilatului, %				Gradul de transformare a toluenului, %	Selectivitatea reacției
	Toluen	Cimen	Metildiizopropilbenzen	Metiltriizopropilbenzen		
—	14,9	26,5	49,0	9,6	77,1	0,564
$TiCl_4$	9,0	15,5	31,7	43,8	83,5	0,290
VCl_4	41,2	27,6	15,7	15,4	45,0	1,290
$CrCl_3$	43,8	31,7	10,3	14,2	43,5	1,830
$MnCl_2$	16,9	25,9	27,1	30,1	72,6	1,629
$FeCl_3$	42,3	33,3	14,5	9,9	45,2	1,830
$CoCl_2$	44,5	33,6	11,6	10,3	42,8	2,080
$NiCl_2$	9,7	33,1	43,3	13,9	84,6	0,740
$NbCl_5$	5,6	14,6	56,9	22,9	89,9	0,237
$MoCl_5$	15,2	26,6	23,9	34,3	75,1	0,649
$TaCl_5$	47,9	27,9	10,7	13,5	38,8	1,600
WCl_6	24,8	28,9	24,9	21,4	62,5	0,846

Scanned with OKEN Scanner

În prezent, pe plan mondial se remarcă studii intensive asupra folosirii zeoliților naturali și sintetici în cataliza alchilării. Astfel, Minachev ș.a. [21] evidențiază superioritatea catalizatorilor zeolitici asupra catalizatorilor silice-alumină (randamente de 2—3 ori mai mari), în procesul alchilării benzenului cu propilenă, la presiune atmosferică. Autorii au stabilit că dintre zeoliții cercetați cea mai mare activitate prezintă aceia cu cel mai mare raport SiO_2/Al_2O_3. Creșterea acestui raport favorizează formarea derivatului monoalchilat. În alte cazuri folosirea zeoliților s-a dovedit mai puțin eficientă. S-a observat, de exemplu [79], că alchilarea fenolului cu etilenă în prezența zeoliților a avut loc la temperaturi considerabil mai ridicate decît ar fi fost de așteptat, dată fiind nucleofilicitatea mai mare a fenolului comparativ cu cea a benzenului. Explicația acestei comportări rezidă în adsorbția fenolului pe pozițiile active, care nu mai sînt astfel accesibile agentului de alchilare. Procesul de alchilare ar putea fi, deci, favorizat prin aplicarea unor condiții care să faciliteze adsorbția agentului de alchilare, de exemplu impunerea presiunii în cazul etilenei sau folosirea etanolului care este un substrat mai polar.

4.3.2.4. Influența raportului molar al reactanților

Raportul molar optim al reactanților depinde de natura acestora, de natura produsului dorit și de condițiile de proces. În alchilările cu compuși cu greutate moleculară mică (etilenă) sînt necesare rapoarte molare ridicate compus aromatic/agent de alchilare, în scopul minimalizării reacțiilor de cocsare și favorizării monoalchilării. Astfel, formarea polialchilbenzenilor la alchilarea cu etilenă este mult diminuată prin aplicarea unui raport molar benzen/etilenă de (5—6)/1 [15]. De asemenea, pentru alchilarea benzenului cu bromuri de alchil în prezența aluminiului metalic au fost folosite rapoarte molare benzen/halogenură de (3—6)/1 [80].

Pe de altă parte, acest exces al compusului aromatic s-a dovedit favorabil formării derivatului monoalchilat și în cazul unor agenți de alchilare cu catenă lungă. Studiind alchilarea benzenului cu dodecen-1, în prezența unui catalizator acid silico-tungstic pe suport, la rapoarte molare cuprinse între 4/1 și 15/1, Sebulsky ș.a [24] au găsit că selectivitatea maximă a reacției (88—95%) se realizează la raportul 9/1. În acest caz excesul benzenului a redus probabilitatea obținerii produselor secundare, și anume dodecenului (C_{24}) și alchilatul greu (C_{30}).

Alchilările cu alcooli, agenți de alchilare mai puțin energici, se caracterizează prin rapoarte molare apropiate de stoichiometrie, sau chiar favorabile agentului de alchilare. De exemplu, rapoartele molare benzen/alcool, în cazul folosirii alcoolilor hexilic, heptilic și octilic, au fost cuprinse între 1,25/1 și 1,5/1 [72], în timp ce pentru alchilarea naftalinei cu alcool etilic [81] în prezența BF_3 a fost necesar un raport molar naftalină/alcool de 1/(2,5—3).

La folosirea sulfatului de dimetil ca agent de alchilare, în alchilările mai dificile, reactanții se proporționează ca pentru o singură grupă metil, dată fiind reactivitatea mult mai mare a primei grupe față de a doua.

Scanned with OKEN Scanner

4.3.2.5. Influența vitezei de circulație a reactanților în reactor

Faptul că aspectele hidrodinamice prezintă o importanță deosebită în procesele de alchilare este evidențiat de numeroasele studii care includ drept variabile vitezele de alimentare ale reactanților, exprimate de obicei ca timp spațial, sau viteză volumică [8] și modalitățile de contactare a reactanților.

Astfel, Minachev ș.a. [25] arată că în procesul alchilării benzenului cu alcooli, randamentul scade cu creșterea vitezei de alimentare a reactanților. Acest fapt este confirmat și de Kozorezov ș.a. [15], care au observat că prin micșorarea vitezei volumice a benzenului și creșterea raportului molar benzen/etilenă cresc gradul de conversie al etilenei și randamentul produselor de alchilare.

Dat fiind faptul că, de cele mai multe ori, procesele de alchilare se desfășoară în sistem eterogen, apare necesitatea contactării componentelor pe o suprafață cît mai mare. Aceasta se realizează fie prin amestecare mecanică, fie prin barbotarea agentului de alchilare gazos în soluția de hidrocarbură și catalizator sau prin folosirea unor catalizatori cu o suprafață activă foarte mare.

4.4. TERMODINAMICA ALCHILĂRII

Numărul mare de reacții secundare în procesul de alchilare aduce în discuție problema evaluării posibilităților termodinamice de desfășurare a acestora, a stabilirii influenței temperaturii, presiunii și raportului molar al reactanților asupra conversiei la echilibru.

Pe de altă parte, cunoașterea efectului termic global al sistemului de reacții devine esențialmente necesară pentru alegerea tipului de reactor adecvat și pentru dimensionarea acestuia.

4.4.1. ALCHILAREA HIDROCARBURILOR AROMATICE

Majoritatea reacțiilor de alchilare sînt exoterme. Astfel, alchilările benzenului cu etilenă, propilenă și butilenă au efecte termice în jur de 25 kcal/mol [69]:

$$C_6H_6(l) + C_2H_4(g) \rightarrow C_6H_5C_2H_5 - 28{,}8 \text{ kcal/mol} \quad (2)$$

$$C_6H_6(l) + C_3H_6(g) \rightarrow C_6H_5 - CH(CH_3)_2(l) - 26{,}6 \text{ kcal/mol} \quad (3)$$

$$C_6H_6(l) + C_4H_8(g) \rightarrow C_6H_5 - C(CH_3)_3(l) - 27{,}3 \text{ kcal/mol} \quad (4)$$

În tabelul 4.3 sînt prezentate valorile efectelor termice în cazul alchilării pseudocumenului [82].

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 4.3

Căldurile reacțiilor de alchilare, izomerizare și disproporționare a pseudocumenului

Reacția	$(\Delta H_T^0)T$, kcal/mol					
	300K	400K	500K	600K	700K	800K
$1,2,4\text{-}Me_3C_6H_3 + C_2H_4 \rightleftarrows EtMe_3C_6H_2$	−26,2	−25,6	−25,4	−25,38	−25,3	−24,96
$1,2,4\text{-}Me_3C_6H_3 + C_3H_6 \rightleftarrows i\text{-}PrMe_3C_6H_2$	−25,5	−24,78	−24,44	−24,3	−24,3	−24,1
$1,2,4\text{-}Me_3C_6H_3 + i\text{-}C_4H_8 \rightleftarrows t\text{BuMe}_3C_6H_2$	−24,5	−23,65	−23,16	−22,98	−22,91	−22,8
$2 \times 1,2,4\text{-}Me_3C_6H_3 \rightleftarrows Me_4C_6H_2 + 1,4\text{-}Me_2C_6H_4$	− 1,30	− 0,73	− 0,55	− 0,50	—	—
$1,3,5\text{-}Me_3C_6H_3 \rightleftarrows 1,2,4\text{-}Me_3C_6H_3$	0,51	0,59	0,67	0,67	0,68	—
$1,2,4\text{-}Me_3C_6H_3 \rightleftarrows 1,2,3\text{-}Me_3C_6H_3$	1,04	1,02	1,0	0,98	0,97	0,97
$1,2,3\text{-}Me_3C_6H_3 \rightleftarrows 1,3,5\text{-}Me_3C_6H_3$	− 1,55	− 1,61	− 1,64	− 1,65	− 1,63	—

Din tabel se remarcă scăderea efectului termic al reacțiilor cu creșterea temperaturii, precum și diferența mare între efectele termice ale reacțiilor de alchilare și cele de izomerizare și disproporționare.

Prin aplicarea metodelor cunoscute de calcul a principalelor funcții și mărimi termodinamice (v. vol. 1, Cap. 5) se pot estima efectul termic, variația energiei libere Gibbs și constanta de echilibru pentru orice reacție de alchilare, cu condiția cunoașterii propietăților termodinamice ale speciilor chimice implicate.

În tabelele 4.4—4.6 sînt prezentate proprietățile termodinamice ale principalelor hidrocarburi aromatice, agenți de alchilare și produse de alchilare.

Tabelul 4.4

Proprietăți termodinamice ale unor hidrocarburi aromatice, agenți și produși de alchilare

Compusul (starea)		Formula	Energ a liberă de formare, ΔG_f^0, kcal/mol	Căldura de formare, ΔH_f^0, kcal/mol	Căldura de combustie, $-\Delta H_c^0$, kcal/mol	Entropia, $S°$, cal/mol.grd
Benzen	(g)	C_6H_6	30,98	19,82	789,08	64,34
	(l)		29,76	11,71	780,98	41,30
Toluen	(g)	C_7H_8	29,22	11,95	943,58	76,42
	(l)		27,28	2,86	934,50	52,48
Etil-benzen	(g)	C_8M_{10}	31,20	7,12	1 101,13	86,15
	(l)		28,61	− 2,97	1 091,03	60,99
o-Xilen	(g)	C_8H_{10}	29,17	4,54	1 098,54	84,31
	(l)		26,37	− 5,84	1 088,16	58,91
m-Xilen	(g)	C_8H_{10}	28,40	4,12	1 098,12	85,49
	(l)		25,73	− 6,07	1 087,92	60,27
p-Xilen	(g)	C_8H_{10}	28,95	4,29	1 098,29	84,23
	(l)		26,31	− 5,83	1 088,16	59,12
n-Propilben-zen	(g)	C_9H_{12}	32,81	1,87	1 258,24	95,74
	(l)		29,60	− 9,17	1 247,19	69,44
Izopropropil-benzen	(g)	C_9H_{12}	32,73	0,94	1 257,31	92,87
	(l)		29,70	− 9,84	1 246,52	66,87
1-Metil-2-etil-benzen	(g)	C_9H_{12}	31,32	0,29	1 256,66	
	(l)		27,97	−11,11	1 245,26	

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 4.4. (continuare)

Compusul (starea)	Formula	Energia liberă de formare, ΔG_f^0, kcal/mol	Căldura de formare ΔH_f^0, kcal/mol	Căldura de de combustie, $-\Delta H_c^0$, kcal/mol	Entropia, S^o, cal/mol grd.
1-Metil-3-etil- (g)	C_9H_{12}	30,21	— 0,46	1 255,92	
benzen (l)		26,97	— 11,67	1 244,71	
1-Metil-4-etil- (g)	C_9H_{12}	30,28	— 0 78	1 255,59	
benzen (l)		27,04	— 11,92	1 244,45	
1,2,3-trimetil- (g)	C_9H_{12}	29,31	— 2,29	1 254,08	93,50
benzen (hemi- (l)		25,67	— 14,01	1 242,36	66,40
meliten)					
1,2,4-trimetil- (g)	C_9H_{12}	27,91	— 3,33	1 253,04	94,73
benzen (pseu- (l)		24,46	— 14,78	1 241,58	67,93
documen)					
1,3,5-trimetil- (g)	C_9H_{12}	28,17	— 3,84	1 252,53	92,15
benzen (mezi- (l)		24,83	— 15,18	1 241,19	65,35
tilen)					
n-Butilbenzen (g)	$C_{10}H_{14}$	34,62	— 3,3	1 415,44	104,91
(l)				1 403,46	
Etenil-benzen (g)	C_8H_8	51,10	35,32	1 060,90	82,48
(stiren) (l)			20,9	1 046,5	56,78
1-Metil-2-ete-	C_9H_{10}	51,14	28,30	—	91,70
nilbenzen					
1-Metil-3-etinil-	C_9H_{10}	50,02	27,60	—	93,10
benzen					
1-Metil-4-etenil-	C_9H_{10}	50,24	27,40	—	91,70
benzen					
Tetrametil-	$C_{10}H_{14}$	26,2	— 12,3	—	—
benzen					
1,2,4-Trimetil	$C_{11}H_{16}$	27,0	— 17,2	—	—
-5-etil-benzen					
1,2,4-Trimetil	$C_{12}H_{18}$	28,0	— 24,1	—	—
5-izopropil-					
benzen					
1,2,4-Trimetil	$C_{13}H_{20}$	29,65	— 32,1	—	—
5-*t*-butilbenzen					
Pentametil- (s)	$C_{11}H_{16}$	—	—	1 554	—
benzen					
o-Dietil-benzen (g)	$C_{10}H_{14}$	—	— 4,53	—	103,62
(l)		—	— 16,94	—	75,37
m-Dietil-benzen (g)	$C_{10}H_{14}$	—	— 5,22	—	104,82
(l)		—	— 17,74	—	76,07
p-Dietil-benzen (g)	$C_{10}H_{14}$	—	— 5,32	—	103,54
(l)		—	— 17,47	—	74,37
o-Diizopropil- (g)	$C_{12}H_{16}$	—	— 17,03	—	115,47
benzen (l)		—	— 29,39	—	88,56
m-Diizopropil- (g)	$C_{12}H_{16}$	—	— 17,72	—	116,65
benzen (l)		—	— 29,85	—	91,16
p-Diizopropil- (g)	$C_{12}H_{16}$	—	— 17,83	—	115,39
benzen (l)		—	— 29,9	—	89,86
1,2,3-Triizopro- (	$C_{15}H_{24}$	—	— 35,91	—	130,38
pilbenzen					
1,2,4,-Triizo-	$C_{15}H_{24}$	—	— 37,64	—	130,07
propilbenzen					
1,3,5-Triizopro-	$C_{15}H_{24}$	—	— 42,46	—	131,50
pilbenzen					
p-Cimen (l)	$C_{10}H_{14}$	—	— 19,7	1 399,0	73

Tabelul 4.4. (continuare)

Compusul (starea)	Formula	Energia liberă de formare, ΔG_f^0, kcal/mol	Căldura de combustie, ΔH_f^0, kcal/mol	Căldura de combustie, $-\Delta H_c^0$, kcal/mol	Entropia, S°, cal/mol, grd
Naftalină (s)	$C_{10}H_8$	47,95	18,03	1 231,8	39,9
β-Metil-naftalină (s)	$C_{11}H_{10}$	—	8,0	1 383,9	48,7
Fenantren (s)	$C_{14}H_{10}$	54,5.	16,7	1 675,0	50,6
Antracen (s)	$C_{14}H_{10}$	64,0	26,74	1 684,8	49,6
Acetilenă (g)	C_2H_2	50,00	54,19	310,61	47,99
Metil-acetilenă (g)	C_3H_4	46,31	44,31	463,10	59,30
Etilenă (g)	C_2H_4	16,28	12,49	3 37,23	52,54
Propenă (g)	C_3H_6	14,99	4,87	491,98	63,80
1-Butenă (g)	C_4H_8	17,21	0,28	649,75	73,48
cis-2-Butenă (g)	C_4H_8	16,04	— 1,36	648,11	71,90
trans-2-Butenă (g)	C_4H_8	15,31	— 2,40	647,07	70,86
Izobutenă (g)	C_4H_8	14,58	— 3,34	646,13	70,17
1-Pentenă (g)	C_5H_{10}	18,78	— 5,00	806,85	83,08
cis-2-Pentenă (g)	C_5H_{10}	17,17	— 6,71	805,34	82,76
trans-2-Pentenă (g)	C_5H_{10}	16,57	— 7,59	804,26	81,81
2-Metil-1butenă (g)	C_5H_{10}	15,51	— 8,68	803,17	81,73
3-Metil-1-butenă (g)	C_5H_{10}	17,87	— 6,92	804,93	79,70
2-Metil-2-butenă (g)	C_5H_{10}	14,26	— 10,17	801,68	80,90
1-Hexenă (g)	C_6H_{12}	20,86	— 9,96	964,3	92,25
1-Heptenă (g)	C_7H_{14}	22,84	— 14,89	1 121,7	101,43
1-Octenă (g)	C_8H_{16}	24,89	— 19,82	1 279,1	110,61
1-Nonenă (g)	C_9H_{18}	26,94	— 24,74	1 436,6	119,80
1-Decenă (g)	$C_{10}H_{20}$	28,99	— 29,67	1 594,0	128,98
1-Undecenă (g)	$C_{11}H_{22}$	31,03	— 34,60	1 751,5	138,16
1-Hexadecenă (g)	$C_{16}H_{32}$	41,27	— 59,23	2 538,7	184,08
1-Eicosenă	$C_{20}H_{40}$	49,47	— 78,93	3 168,4	220,81
Alcool metilic (g)	CH_4O	— 38,62	— 48,08	182,58	57,75
(l)		— 39,80	— 57,04	173,64	30,5
Alcool etilic (g)	C_2H_6O	— 40,23	— 52,23	336,78	67,4
(l)		— 41,77	— 66,35	327,22	38,4
Alcool *n*-propilic (g)	C_3H_8O	— 38,83	— 61,17	493,20	—
(l)		— 39,84	— 71,87	482,15	46,1
Alcool izopropilic (g)	C_3H_8O	— 38,20	— 62,41	—	73,2
(l)		— 38,83	— 74,32	478,9	43,1
Alcool *n*-butilic (g)	$C_4H_{10}O$	— 38,88	— 67,81	649,90	—
(l)		— 40,37	— 79,61	638,10	54,5
Alcool secbutilic (l)	$C_4H_{10}O$	—	— 80,9	637,0	—
Alcool izobutilic (g)	$C_4H_{10}O$	— 38,25	— 69,05	—	—
(l)		— 39,36	— 81,06	638,2	—
Alcool *t*-butilic (l)	$C_4H_{10}O$	— 45,00	— 88,30	629,6	45,3
Alcool *n*-amilic (g)	$C_5H_{12}O$	—	—	806,75	—
(l)		—	— 84,60	794,30	60,9
Alcool *t*-amilic (l)	$C_5H_{12}O$	— 47,60	— 96,46	785,60	54,80
Alcool *n*-hexilic (g)	$C_6H_{14}O$	—	—	963,60	—
(l)		— 38,10	— 92,41	950,55	68,60
Alcool *n*-heptilic (g)	$C_7H_{16}O$	—	—	1 120,60	—
(l)		—	— 95,70	1 107,05	—
Alcool *n*-octilic (l)	$C_8H_{18}O$	—	—	1 262,00	—

Tabelul 4.4. (continuare)

Compusul (starea)	Formula	Energia liberă de formare, ΔG_f^0, kcal/mol	Căldura de combustie, $-\Delta H_f^0$, kcal/mol	Căldura de combustie, $-\Delta H_c^0$, kcal/mol	Entropia, S^o, cal/mol·grd
Clorură de metil (g)	CH_3Cl	— 14,00	— 19,60	—	55,97
(l)					36,74
Bromură de metil (g)	CH_3Br	— 6,20	— 8,50	184,00	58,74
Iodură de metil (g)	CH_3I	5,30	4,90	200,50	60,85
(l)		4,90	— 2,00	194,70	38,90
Clorură de etil (g)	C_2H_5Cl	— 12,70	— 25,10	321,8	65,90
Bromură de etil (g)	C_2H_5Br	— 5,90	— 13,00	341,80	—
(l)		— 6,18	— 20,40	—	—
Iodură de etil (g)	C_2H_5I	—	—	358	—
Bromură de *n*-butil (l)	C_4H_9Br	—	—	—	78,2
Bromură de izobutil (g)	C_4H_9Br	— 3,10	—	—	—
(l)		— 4,60	—	—	—
Bromură de *t*-butil (g)	C_4H_9Br	— 4,60	—	—	—
(l)		— 5,60	—	—	—
Bromură de *n*-amil (l)	$C_5H_{11}Br$	—		—	97,3

Tabelul 4.5

Capacitățile calorice molare ale unor hidrocarburi aromatice, agenți și produși de alchilare

Compusul	Formula	C_p, cal/mol·grd	Temperatura, °C	Compusul	Formula	C_p, cal/mol·grd	Temperatura, °C
Benzen (g)	C_6H_6	19,5	25	1,3,5-Trimetil-benzen (g)	C_9H_{12}	35,9	25
(l)		32,4	25	(mezitilen) (l)		50,1	—
Toluen (g)	C_7H_8	24,8	25	*n*-Butilbenzen (g)	$C_{10}H_{14}$	42,00	25
(l)		37,3	25	Etenilbenzen (g)	C_8H_8	29,35	25
Etilbenzen (g)	C_8H_{10}	30,7	25	(stiren)			
(l)		44,5	—	1-Metil-2-etenil-(g)	C_9H_{10}	34,9	25
o-Xilen (g)	C_8H_{10}	32,10	25	benzen			
m-Xilen (g)		30,66	25	1-Metil-3-etenil-(g)	C_9H_{10}	34,9	25
p-Xilen (g)		30,3	25	benzen			
(l)		43,6	—	1,2,3,4-Tetra- (g)	$C_{10}H_{14}$	45,50	25
n-Propilbenzen (g)	C_9H_{12}	36,99	25	metil-benzen			
Izopropilbenzen (cumen) (g)	C_9H_{12}	36,26	25	1,2,3,5-Tetra-	$C_{10}H_{14}$	44,57	25
1-Metil-2-etil-benzen (g)	C_9H_{12}	37,94	25	metil-benzen			
1-Metil-3-etil-benzen	C_9H_{12}	36,59	25	1,2,4,5-Tetra-		44,77	25
1,2,3-Trimetil-benzen (g)	C_9H_{12}	36,9	25	metil-benzen			
(hemimeliten) (l)		51,8	—	Pentametil- (g)	$C_{11}H_{16}$	51,99	25
1,2,4-Trimetil-benzen (g)	C_9H_{12}	37,1	25	benzen			
(pseudocumen) (l)		51,6	—	*p*-Cimen (l)	$C_{10}H_{14}$	56,5	24
				Naftalină (s)	$C_{10}H_8$	40,2	25
				(l)		51,5	87,5

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 4.5. (continuare)

Compusul	Formula	C_p, cal/mol·grd	Temperatura, °C	Compusul	Formula	C_p cal/mol·grd	Temperatura, °C
β-Metil-naftalină (s)	$C_{11}H_{10}$	42,5	1	1-Duodecenă (g)	$C_{12}H_{24}$	64,4	25
				(l)		86,2	25
Antracen (s)	$C_{14}H_{10}$	49,7	25	1-Hexadecenă (g)	$C_{16}H_{32}$	86,3	25
Fenantren (s)	$C_{14}H_{10}$	56	25	(l)		115,9	25
Acetilenă (g)	C_2H_2	10,53	25	Alcool metilc (g)	CH_4O	10,5	25
Etilenă (g)	C_2H_4	10,45	25	(l)		19,5	25
Metilacetilenă (g)	C_3H_4	14,55	25	Alcool etilic (g)	C_2H_6O	15,7	25
Propenă (g)	C_3H_6	15,34	25	(l)		27,0	25
1-Butenă (g)	C_4H_8	20,57	25	Alcool alilic (l)	C_3H_6O	38,6	21—96
cis-2-Butenă (g)	C_4H_8	18,96	25	Alcool *n*-propilic (g)	C_3H_8O	20,9	25
trans-2-Butenă (g)	C_4H_8	21,08	25	(l)		34,3	25
Izobutenă (g)	C_4H_8	21,39	25	Alcool izopropilic (g)	C_3H_8O	21,3	—
1-Pentenă (g)	C_5H_{10}	26,2	25	(l)		37,1	—
(l)		37,1	25	Alcool *n*-butilic (l)	$C_4H_{10}O$	43,8	20
cis-2-Pentenă (g)	C_5H_{10}	24,3	25	Alcool sec-butilic (g)	$C_4H_{10}O$	27,2	25
(l)		36,3	25	(l)		48	40
trans-2-Pentenă (g)	C_5H_{10}	25,9	25	Alcool t-butilic (g)	$C_4H_{10}O$	27,2	25
(l)		37,6	25	(l)		53,8	27
2-Metil-1-Butenă (g)	C_5H_{10}	26,7	25	Alcool n-amilic (l)	$C_5H_{12}O$	50,00	25
(l)		37,5	25	Alcool izoamilic (l)	$C_5H_{12}O$	47,2	20
3-Metil-1-Butenă (g)	C_5H_{10}	28,4	25	Alcool *t*-amilic (l)	$C_5H_{12}O$	58,3	21
(l)		37,3	25	Alcool *n*-hexilic (l)	$C_6H_{14}O$	55,6	17
2-Metil-2-Butenă (g)	C_5H_{10}	25,1	25	Clorură de metil (g)	CH_3Cl	9,74	25
(l)		36,4	25	Clorură de etil (l)	C_2H_5Cl	27,59	—28
1-Hexenă (g)	C_6H_{12}	31,6	25				+4
(l)		43,8	25	Bromură de etil (l)	C_2H_5Br	23,32	15—20
1-Heptenă (g)	C_7H_{14}	37,1	25	Iodură de etil (g)	C_2H_5I	25,11	0
(l)		50,5	25	(l)		26,67	60
1-Octenă (g)	C_8H_{16}	42,6	25	Clorură de alil (l)	C_3H_5Cl	23,95	0
(l)		57,7	25	Clorură de *n*-butil (l)	C_4H_9Cl	41,75	20
1-Nonenă (g)	C_9H_{18}	50,36	25				
1-Decenă (g)	$C_{10}H_{20}$	53,5	25	Bromură de *n*-butil (l)	C_4H_9Br	36,41	19
(l)		71,8	25				
1-Undecenă (g)	$C_{11}H_{22}$	59,0	25				
(l)		78,9	25				

Estimarea valorilor variației energiei libere Gibbs pe un domeniu de temperaturi permite stabilirea viabilității sistemului de reacții complex din procesul de alchilare (reacții de alchilare, izomerizare, disproporționare, polimerizare) și a probabilității termodinamice de desfășurare a reacțiilor secundare comparativ cu reacția principală.

Astfel, studiind aspectele termodinamice ale alchilării pseudocumenului cu olefine, Zugrăvescu și Muja [82] au stabilit pentru variația energiei libere Gibbs valorile cuprinse în tabelul 4.7.

Tabelul evidențiază clar probabilitatea mai mare de desfășurare a reacției de etilare, precum și limitele de temperatură la care reacțiile din sistem nu mai sînt termodinamic posibile.

Scanned with OKEN Scanner

Sidorov [83] calculează energiile libere de formare a izomerilor cimenului în procesele de alchilare a toluenului cu propilena, la diferite temperaturi (tabelul 4.8), precum și energiile libere de formare a izomerilor etil-toluenului în procesul de alchilare a toluenului cu etilena [27], (tabelul 4.9).

Constantele de echilibru pot fi calculate din energiile libere Gibbs cu ajutorul relației :

Tabelul 4.6.

Ecuații de variație a capacității calorice molare cu temperatura

Compusul (starea)	Formula	Ecuația de variație cu temperatura, $Cp=a+bT+cT^2$, cal/mol.grd	Intervalul de temperatură, °C
Benzen (g)	C_6H_6	$-8,65+0,1158\ T-7,54\cdot10^{-5}T^2$	0—1 200
Toluen (g)	C_7H_8	$-8,21+1,336\ T-8,23\cdot10^{-5}\ T^2$	0—1 200
Etilbenzen (g)	C_8H_{10}	$-8,40+0,1593\ T-1000\cdot10^{-4}\ T^2$	0—1 200
o-Xilen (g)	C_8H_{10}	$4,603+0,10447\ T-3,3616\cdot10^{-5}\ T^2$	25—1 200
m-Xilen (g)	C_8H_{10}	$1,956+0,10915\ T-3,5583\cdot10^{-5}\ T^2$	25—1 200
p-Xilen (g)	C_8H_{10}	$1,846+0,10859\ T-3,52\cdot10^{-5}\ T^2$	25—1 200
Stiren (g)	C_8H_8	$-5,968+0,1435\ T-9,15\cdot10^{-5}\ T^2$	0—1 200
Naftalină (s)	$C_{10}H_8$	$8,606+0,034\ t$	—130—p.t.
(l)		$40,12+0,1078\ t$	p.t.280
Acetilenă (g)	C_2H_2	$8,28+0,010236\ T-3,156\cdot10^{-6}\ T^2$	0—1 800
Etilenă (g)	C_2H_4	$2,706+0,02916\ T-9,059\cdot10^{-6}\ T^2$	25—1 200
Metil-acetilenă (g)	C_3H_4	$4,41+0,03776\ T-1,438\cdot10^{-5}\ T^2$	—
Propilenă (g)	C_3H_6	$0,753+5,691\ T-2,91\cdot10^{-3}\ T^2$	0—1 200
1-Butenă (g)	C_4H_8	$5,132+0,06176\ T-1,9322\cdot10^{-5}\ T^2$	25—1 200
cis-2-Butenă (g)	C_4H_8	$2,047+0,06431\ T-1,9834\cdot10^{-5}\ T^2$	25—1 200
trans-2-Butenă (g)	C_4H_8	$4,967+0,059961\ T-1,8147110^{-5}\ T^2$	25—1 200
izo-Butenă (g)	C_4H_8	$5,331+0,060246\ T-1,814100^{-5}\ T^2$	25—1 200
Alcool metilic (g)	CH_4O	$4,88+0,02478\ T-5,889\cdot1^{-6}\ T^2$	25—450
Alcool etilic (g)	C_2H_6O	$3,578+0,04985\ T-1,699\cdot0^{-5}\ T^2$	25—800
Alcool *n*-propilic (g)	C_3H_8O	$0,62+0,07467\ T-2,522\cdot10^{-5}\ T_2$	—
Alcool *n*-butilic (l)	$C_4H_{10}O$	$43,17+0,195\ (t-30)+1,33.10^{-4}\ (t-30)^2$	30—80
Alcool izobutilic (l)	$C_4H_{10}O$	$44,7+0,242\ (t-30)+1,86.10^{-4}\ (t-30)^2$	20—80

Tabelul 4.7.

Energiile libere Gibbs ale reacțiilor de alchilare, izomerizare și disproporționare a pseudocumenului

Reacția	ΔG^0_T, kcal/mol					
	300 K	400 K	500 K	600 K	800 K	1000 K
$1,2,4\text{-}Me_3C_6H_3+C_2H_4 \rightleftarrows EtMe_3C_6H_2$	—17,19	—12,38	—8,90	—4,47	0,65	8,11
$1,2,4\text{-}Me_3C_6H_3+C_3H_6 \rightleftarrows i\text{—}PrMe_3C_6H_2$	—14,90	—10,02	—6,42	—2,74	5,74	13,55
$1,2,4\text{-}Me_3C_6H_3+i\text{—}C_4H_8 \rightleftarrows t\text{—}BuMe_3C_6H_2$	—12,43	— 6,76	—1,78	2,73	9,04	16,97
$2\times1,2,4\text{-}Me_3C_6H_3 \rightleftarrows Me_4C_6H_2+1,4\text{—}Me_2C_6H_4$	— 0,52	— 0,47	—0,47	0,11	0,13	0,2
$1,3,5\text{—}Me_3C_6H_3 \rightleftarrows 1,2,4\text{—}Me_3C_6H_3$	— 0,267	— 0,548	—0,83	—1,127	—1,73	— 2,34
$1,2,4\text{—}Me_3C_6H_3 \rightleftarrows 1,2,3\text{—}Me_3C_6H_3$	1,40	1,54	1,67	1,80	2,09	2,66
$1,2,3\text{—}Me_3C_6H_3 \rightleftarrows 1,3,5\text{—}Me_3C_6H_3$	— 1,14	— 1,01	—0,84	—0,68	—0,36	— 0,03

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 4.8.

Energiile libere Gibbs în procesul de alchilare a toluenului cu propilenă

T, K	Δ G, kcal/mol		
	o-Cimen	m-Cimen	p-Cimen
298	— 10,765	— 12,471	— 12,407
300	— 11,295	— 12,403	— 12,337
400	— 7,521	— 8,731	— 8,531
500	— 3,875	— 5,155	— 4,815
600	— 0,273	— 1,613	— 1,133
700	3,293	1,893	2,533
800	6,782	5,332	6,132
900	10,246	8,746	9,706
1 000	13,677	12,147	13,267
1 100	17,080	15,580	16,780
1 200	20,460	18,860	20,260
1 300	23,920	22,220	23,820
1 400	27,210	25,510	27,310
1 500	30,490	28,690	30,690

Tabelul 4.9.

Energiile libere Gibbs de formare a izomerilor etil-toluenului în procesul de alchilare a toluenului cu etilenă

T, K	Δ G, kcal/mol		
	o-Etiltoluen	m-Etiltoluen	p-Etiltoluen
300	— 14,019	— 15,127	— 15,061
400	— 10,805	— 12,015	— 11,815
500	— 7,576	— 8,856	— 8,516
600	— 4,375:	— 5,715	— 5,235
700	— 1,202	— 2,602	— 1,962
800	1,924	0,474	1,274
900	5,031	3,531	4,491
1 000	8,101	6,571	7,691
1 100	11,140	9,640	10,840
1 200	14,210	12,610	14,010
1 300	17,260	15,560	17,160
1 400	20,220	18,520	20,320
1 500	23,270	21,470	23,470

$$\lg K_p = -\frac{\Delta G}{2{,}3\,RT} \qquad (4.2)$$

Dependența marcantă a constantei de echilibru de temperatură reclamă cunoașterea fie a valorilor acesteia la diferite temperaturi, pentru sistemul de reacții considerat, fie a ecuației de variație a constantei de echilibru cu temperatura și se reprezintă grafic sub forma $\lg K_p = f(1/T)$.

În tabelele 4.10—4.12 sînt prezentate valorile $\lg K_p$, la diferite temperaturi, pentru o serie de reacții de alchilare, izomerizare și disproporționare a unor hidrocarburi aromatice.

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 4.10.

Logaritmii constantelor de echilibru pentru alchilarea unor hidrocarburi aromatice cu olefine

Reacția	lg K_p				
	373 K	473 K	573 K	673 K	773 K
$C_6H_6 + C_2H_4 \rightarrow C_6H_5C_2H_5$	8,8627	5,2601	2,7300	1,5198	0,3909
$C_6H_6 + C_3H_6 \rightarrow C_6H_5C_3H_7$	7,1584	3,8698	2,4997	1,0212	−0,1024
$C_2H_5C_6H_5 + C_2H_4 \rightarrow o-(C_2H_5)_2C_6H_4$	6,9499	3,6803	1,7803	0,3010	−0,8239
$C_2H_5C_6H_5 + C_2H_4 \rightarrow m-(C_2H_5)_2C_6H_4$	7,8000	4,4698	2,3010	0,7404	−0,4089
$C_2H_5C_6H_5 + C_2H_4 \rightarrow p-(C_2H_5)_2C_6H_4$	7,2900	3,9499	1,4502	−0,0410	−1,1397
$izo-C_3H_7C_6H_5 + C_3H_6 \rightarrow o-(izo-C_3H_7)_2C_6H_4$	5,1903	2,9400	0,0	−1,4318	−2,4559
$izo-C_3H_7C_6H_5 + C_3H_6 \rightarrow m-(izo-C_3H_7)C_6H_4$	5,9299	2,8500	0,7404	−0,6596	−1,7212
$izo-C_3H_7C_6H_5 + C_3H_6 \rightarrow p-(izo-C_3H_7)_2C_6H_4$	6,1206	2,9101	0,4900	−0,9101	−1,9782

Tabelul 4.11.

Logaritmii constantelor de echilibru pentru alchilarea unor hidrocarburi aromatice cu olefine

Reacția	lg K_p				
	300 K	400 K	500 K	600 K	800 K
$C_6H_5CH_3 + C_3H_6 \rightarrow o-CH_3C_6H_4\ C_3H_7$	8,23	4,11	1,69	0,0995	1,854
$C_6H_5CH_3 + C_3H_6 \rightarrow m-CH_3C_6H_4C_3H_7$	9,03	4,77	2,25	0,588	−1,455
$C_6H_5CH_3 + C_3H_6 \rightarrow p-CH_3C_6H_4C_3H_7$	9,00	4,66	2,105	0,413	−1,674
$C_6H_5CH_3 + C_2H_4 \rightarrow o-CH_3C_6H_4C_2H_5$	10,2095	5,9101	3,3304	10,5922	−0,5719
$C_6H_5CH_3 + C_2H_4 \rightarrow m\text{-}CH_3C_6H_4C_2H_5$	11,0294	6,5599	3,8698	2,0792	−0,1284
$C_6H_5CH_3 + C_2H_4 \rightarrow p-CH_3C_6H_4C_2H_5$	10,9699	6,4800	3,7202	1,9101	−0,3478
$1,2,4-(CH_3)_3C_6H_3 + C_2H_4 \rightarrow C_2H_5(CH_3)_3C_6H_2$	12,5	6,72	3,87	1,62	−0,176
$1,2,4-(CH_3)_3C_6H_3 + C_3H_6 \rightarrow izo-C_3H_7(CH_3)_3C_6H_2$	10,87	5,43	2,79	0,995	−1,56
$1,2,4-(CH_3)_3C_6H_3 + izoC_4H_8 \rightarrow t-C_4H_9(CH_3)_3C_6H_2$	9,08	3,74	0,796	−0,967	−2,46
$CH_3C_6H_5 + C_2H_2 \rightarrow CH_3C_6H_4CH=CH_2$	19,9	13,3	9,05	6,61	2,27
$2 \times CH_3C_6H_5 + C_2H_2 \rightarrow (CH_3C_6H_4)_2CHCH_3$	28,8	17,8	11,4	7,07	1,61

Tabelul 4.12.

Logaritmii constantelor de echilibru pentru reacții de izomerizare și disproporționare ale unor alchilbenzeni

Reacția	lg K_p				
	300 K	400 K	500 K	600 K	800 K
$o-C_2H_5C_6H_4CH_3 \rightleftarrows m-C_2H_5C_6H_4CH_3$	0,7649	0,6776	0,5599	0,5024	0,3962
$o-C_2H_5C_6H_4CH_3 \rightleftarrows p-C_2H_5C_6H_4CH_3$	0,7443	0,5694	0,4048	0,3284	0,1761
$m-C_2H_5C_6H_4CH_3 \rightleftarrows p-C_2H_5C_6H_4CH_3$	−0,0214	−0,1090	−0,1524	−0,1752	−0,2190
$1,3,5-(CH_3)_3C_6H_3 \rightleftarrows 1,2,4-(CH_3)_3C_6H_3$	0,19	0,298	0,361	0,405	0,470
$1,2,4-(CH_3)_3C_6H_3 \rightleftarrows 1,2,3-(CH_3)_3C_6H_3$	−1,02	−0,836	−0,725	−0,652	−0,567
$1,2,3-(CH_3)_3C_6H_3 \rightleftarrows 1,3,5-(CH_3)_3C_6H_3$	0,836	0,55	0,366	0,243	0,098
$2 \times 1,2,4-(CH_3)_3C_6H_3 \rightleftarrows (CH_3)_4C_6H_2 + 1,4-(CH_3)_2C_6H_4$	0,38	0,25	0,204	−0,039	−0,035

Scanned with OKEN Scanner

În figurile 4.1 și 4.2 este ilustrată corelația lg K_p—$1/T$ pentru alchilarea toluenului cu propilenă și, respectiv, pentru reacțiile de izomerizare a cimenilor obținuți [83].

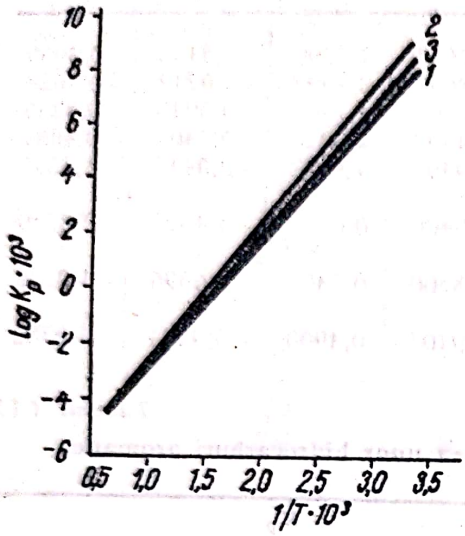


Fig. 4.1. Reprezentarea grafică a corelației $\lg k_p$—$1/T$ pentru reacțiile de obținere a izomerilor *p*-cimenului: *1*—*o*-Cimen; *2*—*m*-Cimen; *3*—*p*-Cimen.

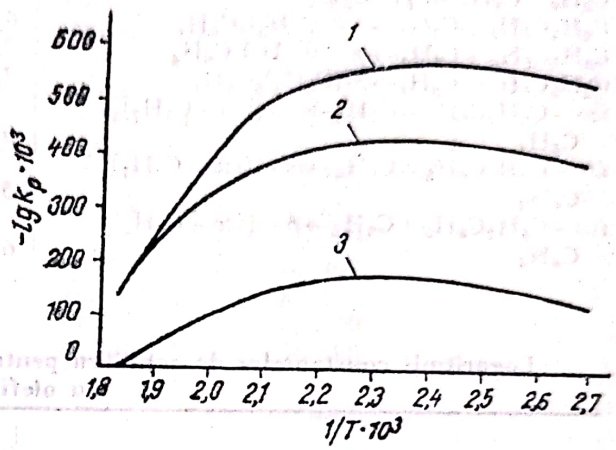


Fig. 4.2. Reprezentarea grafică a corelației lg K_p—$1/T$ pentru reacțiile de izomerizare a cimenilor: *1*—*o*→*m*; *2*—*o*→*p*; *3*—*m*→*p*.

Se remarcă abaterea de la binecunoscuta liniaritate a acestor reprezentări logaritmice a curbelor din figura 4.2, aceea ce se explică prin faptul că, în condițiile experimentale date, distribuția izomerilor nu este determinată de factori termodinamici ci de factorii cinetici și de selectivitatea catalizatorului.

Cunoașterea constantei de echilibru în diferite condiții de presiune, temperatură și raport molar ale reactanților face posbil calculul conversiei la echilibru și, implicit, al compoziției la echilibru. În acest sens, datele prezentate în tabelele 4.13 și 4.14 evidențiază influența raportului molar și și, respectiv, presiunii asupra randamentelor la echilbru în izomerii cimenului, la alchilarea toluenului cu propilenă.

Se observă atingerea unor randamente de 100% la presiune atmosferică și raport molar 1/1 numai la temperaturi joase; peste 700 K randamentele sînt considerabil mai mici. Ridicarea presiunii la 30—50 at (tabelul 4.14) conduce la randamente relativ mari în cimeni și peste temperatura de 700 K. Randamente mai ridicate la temperaturi de peste 700K sînt condiționate de creșterea presiunii peste 100 at. Într-un studiu similar asupra termodinamicii alchilării toluenului cu etilenă [27] a fost stabilită dependența randamentului etil-toluenilor la echilibru de condițiile de proces, reprezentată grafic în figura 4.3.

Tabelul 4.13.

Randamentele la echilibru în cimeni (%) la diferite rapoarte molare toluen/propilenă și presiune de 1 at.

T, K	o-Cimen	m-Cimen	p-Cimen	o-Cimen	m-Cimen	p-Cimen	o-Cimen	m-Cimen	p-Cimen
	Raport molar 1/1			Raport molar 2/1			Raport molar 3/1		
300	100	100	100	100	100	100	100	100	100
400	100	100	100	100	100	100	100	100	100
500	98,0	99,4	99,2	99,2	99,7	99,6	99,3	99,9	99,8
600	55,7	79,4	72,2	71,6	88,5	83,8	79,1	92,1	88,5
700	8,58	19,98	13,93	15,95	33,9	24,4	21,9	43,5	32,6
800	1,38	3,38	2,06	2,72	6,55	4,04	4,03	9,1	5,98
900	0,3	0,695	0,445	0,6	1,48	0,88	0,96	2,2	1,31
1 000	0,1	0,2	0,1	0,2	0,4	0,255	0,3	0,6	0,37
1 100	0,04	0,08	0,05	0,08	0,16	0,09	0,12	0,24	0,13
1 200	0,018	0,03	0,02	0,03	0,07	0,04	0,05	0,1	0,06
T, K	Raport molar 4/1			Raport molar 5/1			Raport molar 10/1		
300	100	100	100	100	100	100	100	100	100
400	100	100	100	100	100	100	100	100	100
500	99,5	99,95	99,9	99,7	100	99,95	99,9	100	100
600	83,5	93,9	91,2	86,2	95,1	92,8	92,6	97,5	96,3
700	27,3	50,0	39,3	32,0	56,3	44,8	48,5	72,0	61,8
800	5,3	12,25	7,81	6,55	14,9	9,15	12,28	25,9	17,35
900	1,28	2,91	1,75	1,58	3,62	2,18	3,14	7,0	4,28
1 000	0,4	0,8	0,5	0,5	1,0	0,6	1,01	2,15	1,25
1 100	0,16	0,32	0,18	0,2	0,4	0,23	0,41	0,8	0,46
1 200	0,07	0,14	0,08	0,09	0,18	0,1	0,18	0,3	0,2

Tabelul 4.14.

Randamentele la echilibru în cimeni (%) la diferite presiuni și raport molar toluen/propilenă = 1/1

T, K	o-Cimen	m-Cimen	p-Cimen	o-Cimen	m-Cimen	p-Cimen	o-Cimen	m-Cimen	p-Cimen
	P=15 at			P=20 at			P=30 at		
500	100	100	100	100	100	100	100	100	100
600	95,0	98,3	97,6	96,2	98,7	98,1	97,5	99,1	98,7
700	58,5	79,4	70,6	65,3	83,7	76,4	73,6	88,5	83,0
800	17,35	34,4	23,9	21,85	41,2	29,6	29,6	51,2	38,6
900	4,58	10,1	6,2	6,1	13,0	8,17	8,75	18,3	11,7
1 000	1,47	3,18	1,84	2,0	4,12	2,44	2,92	6,1	3,62
1 100	0,61	1,19	0,69	0,81	1,57	0,92	1,22	2,34	1,36
1 200	0,27	0,45	0,3	0,37	0,72	0,4	0,537	1,07	0,596
T, K	P=50 at			P=100 at			P=1000 at		
500	100	100	100	100	100	100	100	100	100
600	98,5	99,5	99,2	99,2	99,7	99,3	100	100	100
700	82,5	92,8	89,0	90,4	96,2	94,2	98,9	99,6	99,3
800	41,2	63,7	51,4	58,3	77,8	68,0	93,3	97,2	95,5
900	13,95	27,3	18,25	24,4	42,8	30,9	76,3	88,2	81,7
1 000	4,87	9,83	5,93	9,3	17,95	11,2	50,5	68,6	55,8
1 100	2,2	3,85	2,27	3,96	7,43	4,46	29,2	44,6	31,9
1 200	0,92	1,77	0,99	1,82	3,5	2,0	15,7	26,6	16,9

Scanned with OKEN Scanner

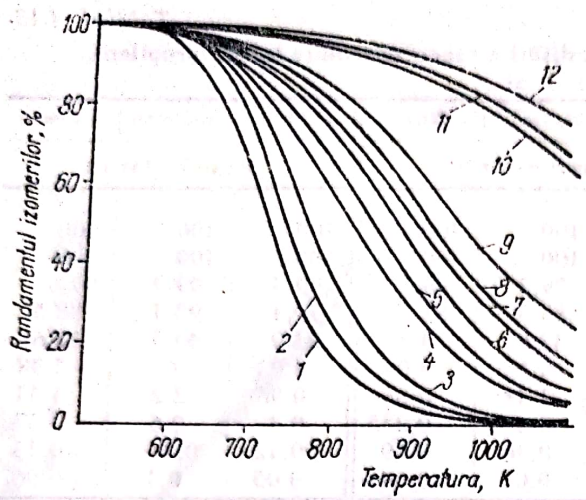


Fig. 4.3. Randamentele la echilibru ale izomerilor etiltoluenului în diferite condiții de alchilare:
— raport molar toluen/etilenă = 3/1. $P = 1$ at: *1* — *o*-etiltoluen; *2* — *p*-etiltoluen; *3* — *m*-etiltoluen;
— raport molar toluen/etilenă = 1/1, $P = 15$ at: *4* — *o*-etiltoluen; *5* — *p*-etiltoluen; *6* — *m*-etiltoluen;
— raport molar toluen/etilenă = 1/1, $P = 50$ at: *7* — *o*-etiltoluen; *8* — *p*-etiltoluen; *9* — *m*-etiltoluen;
$P = 1000$ at; *10* — *o*-etiltoluen; *11* — *p*-etiltoluen; *12* — *m*-etiltoluen.

4.4.2. ALCHILAREA FENOLILOR

Studiul termodinamic al alchilării fenolilor comportă estimarea mărimilor și funcțiilor termodinamice discutate anterior, cu aplicarea relațiilor de calcul cunoscute.

În tabelele 4.15 și 4.16 sînt prezentate valorile proprietăților termodinamice ale principalilor fenoli și alchil-fenoli, selectate din literatură și valorile corespunzătoare pentru agenții de alchilare.

Tabelu 4.15.

Proprietăți termodinamice ale unor fenoli și alchilfenoli

Compusul (starea)		Formula	Energia liberă de formare, ΔG_f^0, kcal/mol	Căldura de formare, ΔH_f^0, kcal/mol	Căldura de combustie, $-\Delta H_c^0$, kcal/mol	Entropia, S_{298}^0 cal/mol.grd.
Fenol	(s)	C_6H_6O	—11,0	—38,37	732,2	34,1
	(g)		— 6,26	—21,71	—	—
	(l)		—11,02	—37,80	—	—
Pirocatehină	(s)	$C_6H_6O_2$	—51,40	—85,57	684,8	35,9
Rezorcină	(s)	$C_6H_6O_2$	—53,20	—87,57	683,7	35,3
Hidrochinonă	(s)	$C_6H_6O_2$	—52,70	—87,57	683,7	33,5
o-Crezol	(s)	C_7H_8O	—	—	879,5	—
	(g)		—13,17	—	—	—
	(l)		—	—	882,6	—
m-Crezol	(s)	C_7H_8O	—	—	—	—
	(g)		—13,17	—	—	—
	(l)		—	—	880,5	—
p-Crezol	(s)	C_7H_8O	—	—	880,0	—
	(g)		—13,17	—	—	—
	(l)		—	—	882,5	—
Pirogalol	(s)	$C_6H_6O_3$	—	—130,6	638,7	—
α-Naftol	(s)	$C_{10}H_8O$	—	—28	1 185,4	—
β-Naftol	(s)	$C_{10}H_8O$	—	—26,2	1 187,2	—
Anisol	(l)	C_7H_8O	—	—	905,1	—
Eter etilfenilic (fenetol)	(l)	$C_8H_{10}O$	—	—	1 060,3	—

Tabelul 4.16

Capacităţi calorice molare ale unor fenoli şi alchilfenoli

Compusul (starea)		Formula	C_p, cal/mol.grd	Temperatura °C
Fenol	(s)	C_6H_6O	31,8	22
	(l)		52,8	14—25
Pirocatehină	(s)	$C_6H_6O_2$	31,6	25
Rezorcină	(s)	$C_6H_6O_2$	31,3	25
Hidrochinonă	(s)	$C_6H_6O_2$	33,4	25
o-Crezol	(s)	C_7H_8O	53,9	0—20
m-Crezol	(l)	C_7H_8O	51,8	0—20
p-Crezol	(s)	C_7H_8O	52,6	9—30
α-Naftol	(s)	$C_{10}H_8O$	39,9	25
β-Naftol	(s)	$C_{10}H_8O$	41,3	25
Anisol	(l)	C_7H_8O	45,7	24
Eter etil-fenilic (fenetol)	(l)	$C_8H_{10}O$	54,5	20
5-Metil-2-izopropil-fenol (timol)	(s)	$C_{10}H_{14}O_2$	75,7	9—28
	(l)		85,0	50

4.4.3. ALCHILAREA AMINELOR AROMATICE

Numărul relativ mic al studiilor termodinamice aupra alchilării aminelor aromatice explică lipsa de date în acest domeniu. Lucrări mai detaliate au fost publicate de Vriens şi Hill [84], Bhattacharya şi Nandi [63, 65]. De asemenea, în lucrarea lui Stull [85] sînt cuprinse valorile unor proprietăţi termodinamice ale aminelor aromatice şi produselor lor de alchilare.

Proprietăţile termodinamice ale principalelor amine aromatice şi ale unor produşi de alchilare ai acestora sînt cuprinse în tabelele 4.17 şi 4.18.

Pentru a determina căldura de formare în stare gazoasă a metil- şi etil-anilinelor este necesară estimarea căldurii de vaporizare a acestora la 298°C. În acest scop, Vriens şi Hill au extrapolat datele de presiuni de vapori la temperatura camerei, prin intermediul unei ecuaţii de forma:

$$\ln p = \frac{A}{T-43} + B \qquad (4.3)$$

în care: p este presiunea de vapori, mm Hg;
A şi B sînt constante;
T—temperatura, K.

Corelaţia dintre căldura de vaporizare şi presiunea de vapori este:

$$\Delta H_v = RT^2 \frac{d \ln p}{dT} = \frac{-ART^2}{(T-43)^2} \qquad (4.4)$$

unde ΔH este căldura de vaporizare, kcal/mol.

Valorile calculate pentru constantele din ecuaţia (4.3) pentru aminele menţionate sînt prezentate în tabelul 4.19.

Tabelul 4.17.

Proprietățile termodinamice ale unor amine aromatice și produși de alchilare

Compusul (starea)		Formula	Energia liberă de formare, ΔG_f^0, kcal/mol	Căldura de formare, ΔH_f^0, kcal/mol	Căldura de combustie, $-\Delta H_c^0$, kcal/mol	Entropia S_{298}^0 cal/mol.grd
Anilină	(g)	C_6H_7N	39,4	19,7	—	74,1
	(l)		35,4	7,2	811,7	45,8
m-Fenilendiamină	(s)	$C_6H_8N_2$	—	—	843,4	—
Fenilhidrazină	(s)	$C_6H_8N_2$	—	—	875,4	—
o-Toluidină	(l)	C_7H_9N	—	— 0,66	964,3	—
m-Toluidină	(l)	C_7H_9N	—	0,32	965,3	—
p-Toluidină	(s)	C_7H_9N	—	— 6,6	958,4	—
α-Naftilamină	(s)	$C_{10}H_9N$	—	16,3	1 263,5	—
β-Naftilamină	(s)	$C_{10}H_9N$	—	14,2	1 261,0	—
p-Aminofenol	(s)	C_6H_7NO	—	—	760,0	—
Benzilamină	(l)	C_7H_9N	—	—	969,4	—
p-Anisidină	(s)	C_7H_9NO	—	—	924,0	—
Metilanilină	(g)	C_7H_9N	47,6	20,4	—	81,6
	(l)		43,3	7,7	973,5	53,6
Etilanilină	(g)	$C_8H_{11}N$	49,6	13,4	—	84,1
	(l)		45,1	0,9	1 121,5	57,2
Dimetilanilină	(g)	$C_8H_{11}N$	55,3	20,1	—	87,5
	(l)		51,2	18,2	1 142,7	61,2
Dietilanilină	(g)	$C_{10}H_{15}N$	62,7	19,6	1 451,6	92,4
	(l)		57,8	— 3,9	—	63,5
Difenilamină	(g)	$C_{12}H_{11}N$	82,0	48,2	—	97,5
	(l)		74,2	31,5	1 535,9	67,5

Tabelul 4.18.

Capacități calorice molare ale unor amine și alchil-amine aromatice

Compusul (starea)		Formula	C_p cal/mol.grd	Temperatura °C
Anilină	(l)	C_6H_7N	45,6	25
o-Toluidină	(g)	C_7H_9N	48,2	15
	(l)		64,1	22—195
p-Toluidină	(s)	C_7H_9N	43,9	25—30
	(l)		67,96	58
α-Naftilamină	(l)	$C_{10}H_9N$	68,1	94,2
Metilanilină	(l)	C_7H_9N	54,9	20—190
Dimetilanilină	(l)	$C_8H_{11}N$	50,1	16
Dietilanilină	(l)	$C_{10}H_{15}N$	71	9—82

Valorile presiunilor de vapori și căldurilor de vaporizare sînt prezentate în tabelul 4.20.

Bhatacharyya și Nandi [63, 65] au studiat termodinamica metilării și etilării anilinei (reacțiile 5—8):

$$C_6H_5—NH_2(g)+CH_3OH(g)\longrightarrow C_6H_5NHCH_3(g)+H_2O(g) \qquad (5)$$

Tabelul 4.19.

Constantele din ecuația presiunii de vapori pentru cîteva amine și alchilamine aromatice

Compusul	A·10⁻²	B
Anilină	−4,66	17,91
N-Metilanilină	−4,69	17,63
N, N-Dimetilanilină	−4,40	16,96
N-Etilanilină	−4,60	17,13
N, N-Dietilanilină	−4,97	17,87
Difenilamină	−6,15	18,18

Tabelul 4.20.

Presiunile de vapori și căldurile de vaporizare ale unor amine aromatice, la 298°K

Compusul	p, mm Hg	ΔH_v, kcal/mol
Anilină	0,70	12,6
N-Metilanilină	0,47	12,7
N, N-Dimetilanilină	0,75	11,9
N-Etilanilină	0,40	12,5
N, N-Dietilanilină	0,20	13,5
Difenilamină	0,0027	16,7

$$C_6H_5—NH_2(g)+2CH_3OH(g) \rightarrow C_6H_5N(CH_3)_2(g)+2H_2O(g) \quad (6)$$

$$C_6H_5—NH_2(g)+C_2H_5OH(g) \rightarrow C_6H_5NHC_2H_5(g)+H_2O(g) \quad (7)$$

$$C_6H_5—NH_2(g)+2C_2H_5OH(g) \rightarrow C_6H_5N(C_2H_5)_2(g)+2H_2O(g) \quad (8)$$

Autorii au ajuns la concluzia lui Vriens, că variațiile de entalpie și entropie ale reacțiilor de mai sus nu depind de temperatură, datorită valorilor mici ale căldurii specifice.

Valorile constantelor de echilibru și variațiile energiei libere standard ale acestor reacții, la diferite temperaturi și presiuni sînt prezentate în tabelele 4.21—4.24.

Întrucît aceste reacții decurg fără variație de volum, conversia la echilibru ar putea rămîne independentă de presiune. Cu toate acestea, întrucît presiunea influențează coeficienții de fugacitate ai compușilor, autorii citați au investigat și acest aspect. Astfel, din tabelele prezentate, se observă că valorile constantelor de echilibru ale celor patru reacții cresc pînă la presiuni de circa 40 at și descresc apoi cu creșterea ulterioară a presiunii. Deci, presiunea optimă este de 40 at, atît pentru reacțiile de metilare, cît și de etilare, la temperaturile de 225 și, respectiv 245°C.

4.5. CINETICA ALCHILĂRII

4.5.1. CINETICA ALCHILĂRII BENZENULUI CU OLEFINE

Atît elaborarea tehnologiei de alchilare a benzenului cît și studiile de optimizare a acesteia sînt bazate pe investigarea factorilor cinetici (v. Cap. 4.3.)

Alchilarea cu etilenă, în prezența de $AlCl_3$, se efetcuează de obicei la presiunea atmosferică și temperaturi cuprinse între 80—100°C. Întrucît există posibilitatea termodinamică a formării tuturor etilbenzenilor, pînă la hexaetilbenzen, dirijarea procesului în sensul măririi randamentului în monoetilbenzen se realizează atît prin folosirea unui mare exces de

Tabelul 4.21.

Variațiile energiei libere Gibbs și constantei de echilibru ale reacției (5) (a) la diferite temperaturi și presiunea de 1 at, și (b) constantele de echilibru la diferite presiuni pentru o temperatură constantă de 225°C. (Reacția 5 : metilarea anilinei la N-metilanilină)*)

(a) Temperatura, °C	25	100	180	200	225	250	300	350
K_p^0	$77,98 \cdot 10^4$	$25,47 \cdot 10^3$	$23,07 \cdot 10^2$	$14,39 \cdot 10^2$	$83,95 \cdot 10^1$	$51,52 \cdot 10^1$	$22,18 \cdot 10^1$	$10,86 \cdot 10$
$\Delta G°$, kcal/mol	−8,0347	−7,5204	−6,9713	−6,8354	−6,6634	−6,4905	−6,1487	−5,8044
(b) Presiunea, at	1	10	25	40	50	75	100	
K_γ	1,0000	0,9634	0,8863	0,8292	0,9084	0,9566	0,9631	
K_p	$8,395 \cdot 10^2$	$8,71 \cdot 10^2$	$9,47 \cdot 10^2$	$10,12 \cdot 10^2$	$9,24 \cdot 10^2$	$8,77 \cdot 10^2$	$8,72 \cdot 10^2$	

*) $K_p = K_p^0/K_\gamma$, unde K_p^0 este constanta de echilibru pentr reacția (5) a 1 at; K_p — constanta de echilibru pentru diferite presiuni la temperatură constantă pentru reacția (5); $K_\gamma = [\gamma_{C_6H_5NHCH_3} \cdot \gamma_{H_2O}]/[\gamma_{C_6H_5NH_2} \cdot \gamma_{CH_3OH}]$; $\gamma = f/p$, unde f este fugacitatea gazului, iar γ este coeficientul de fugacitate al gazului

Tabelul 4.22.

Reacția 6 : metilarea anilinei la N, N-dimetilanilină*)

(a) Temperatura, °C	25	100	180	200	225	250	300	350
K_p^0	$31,77 \cdot 10^{10}$	$40,93 \cdot 10^7$	$38,37 \cdot 10^5$	$15,28 \cdot 10^5$	$53,58 \cdot 10^4$	$20,80 \cdot 10^4$	$40,09 \cdot 10^3$	$10,09 \cdot 10^3$
ΔG^0 kcal/mol	−15,684	−14,699	−13,648	−13,385	−13,055	−12,727	−12,069	−11,414
(b) Presiunea, at	1	10	25	40	50	75	100	
k_γ^*	1,0000	0,9146	0,8011	0,7371	0,7870	0,7903	0,8427	
K_p^*	$5,36 \cdot 10^5$	$5,86 \cdot 10^5$	$6,69 \cdot 10^5$	$7,27 \cdot 10^5$	$6,81 \cdot 10^5$	$6,78 \cdot 10^5$	$6,36 \cdot 10^5$	

*) $K_p^* = K_p^{0*}/K_\gamma^*$, unde K_p^{0*} este constanta de echilibru la 1 at pentru reacția (6); K_p^* — constanta de echilibru pentru diferite presiuni la temperatură constantă pentru reacția (6);

$K_\gamma^* = [\gamma_{C_6H_5N(CH_3)_2} \cdot \gamma^2_{H_2O}]/[\gamma_{C_6H_5NH_2} \cdot \gamma^2_{CH_3OH}]$; $\gamma = f/p$, unde f este fugacitatea gazului, iar γ este coeficientul de fugacitate al gazului.

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 4.23.

Variațiile energiei libere Gibbs și constantei de echilibru[a]) ale reacției (7), (a) la diferite temperaturi și presiunea de 1 at și (b) constanta de echilibru la diferite presiuni pentru o temperatură constantă de 245°C*)

a) Temperatura, °C	25	100	150	200	245	250	300	350
K_p^0	$13,67 \cdot 10^2$	$90,97 \cdot 10^0$	$25,47 \cdot 10^0$	$93,46 \cdot 10^{-1}$	$44,72 \cdot 10^{-1}$	$41,52 \cdot 10^{-1}$	$21,24 \cdot 10^{-1}$	$12,11 \cdot 10^{-11}$
ΔG^0, kcal/mol	−4,2758	−3,3436	−2,7221	−2,1006	−1,5412	−1,4791	−0,8576	−0,2361
b) Presiunea, at	1	10	25	40	50	75	100	
K_γ	1,0000	0,9472	0,8576	0,7835	0,8821	0,9293	1,0360	
K_p	$44,72 \cdot 10^{-1}$	$47,21 \cdot 10^{-1}$	$52,14 \cdot 10^{-1}$	$57,07 \cdot 10^{-1}$	$50,69 \cdot 10^{-1}$	$48,12 \cdot 10^{-1}$	$43,16 \cdot 10^{-1}$	

*) $K_p = K_p^0/K_\gamma$, unde K_p^0 este constanta de echilibru la 1 at pentru reacția (7), iar K_p — constanta de echilibru pentru diferite presiuni la temperatură constantă pentru reacția 7. $K_\gamma = [\gamma_{C_6H_5NHC_2H_5} \cdot \gamma_{H_2O}]/[\gamma_{C_6H_5NH_2} \cdot \gamma_{C_2H_5OH}]$; $\gamma = f/p$, unde f este fugacitatea gazului, γ — coeficientul de fugacitate al gazului.

Tabelul 4.24.

Reacția 8: Etilarea anilinei la N, N-dietilanilină*)

(a) Temperatura, °C	25	100	150	200	245	250	300	350
K_p^{0*}	$11,65 \cdot 10^3$	$12,07 \cdot 10^1$	$14,11 \cdot 10^0$	$25,97 \cdot 10^{-1}$	$74,87 \cdot 10^{-2}$	$72,44 \cdot 10^{-2}$	$23,41 \cdot 10^{-2}$	$90,65 \cdot 10^{-3}$
ΔG^0, kcal/mol	−5,5451	−3,5531	−2,2251	−0,8971	0,2980	0,4308	1,7588	3,0868
(b) Presiunea, at	1	10	25	40	50	75	100	
K_γ^*	1,0000	0,8737	0,7237	0,5929	0,6544	0,7080	0,7770	
K_p^*	$7,49 \cdot 10^{-1}$	$8,57 \cdot 10^{-1}$	$10,35 \cdot 10^{-1}$	$12,63 \cdot 10^{-1}$	$11,44 \cdot 10^{-1}$	$10,57 \cdot 10^{-1}$	$9,64 \cdot 10^{-1}$	

*) $K_p^* = K_p^{0*}/K_\gamma^*$, unde K_p^{0*} este constanta de echilibru la 1 at pentru reacția (8), iar K_p^* — constanta de echilibru pentru diferite presiuni, la temperatură constantă pentru reacția (8):

$K_\gamma^* = [\gamma_{C_6H_5N(C_2H_5)_2} \cdot \gamma_{H_2O}]/[\gamma_{C_6H_5NH_2} \cdot \gamma^3 C_2H_5OH]$; $\gamma = f/p$, unde f este fugacitatea gazului, iar γ coeficientul de fugacitate al gazului.

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 4.25

Influența raportului molar benzen/olefină asupra compoziției produsului de alchilare

Raport molar Benzen/etilenă	Compoziția produșilor de alchilare, % mol		
	Etilbenzen	Dietilbenzen	Trietilbenzen
7/1	9,2	1,7	0,7
4/1	16,3	2,7	0,6
2/1	28,9	4,7	2,0
1,4/1	41,7	9,3	2,0
1,2/1	44,6	12,1	2,3
0,8/1	43,3	29,3	2,3

benzen, cît și prin readucerea polietilbenzenilor în proces, în vederea dezalchilării [86]. Dalin și colab. [87] citează o serie de date experimentale, care reflectă corelația dintre raportul molar al reactanților și compoziția produsului alchilat (tabelul 4.25, fig. 4.4).

După cum se vede în tabelul 4.25, deși cantitatea de monoetilbenzen crește cu scăderea raportului molar benzen/etilenă, creșterea mare a conținutului de polialchilați impune păstrarea unui raport molar de aproxmativ 2/1. Alura curbelor din figura 4.4 conduce la aceeași concluzie.

Constantele de viteză ale reacțiilor de alchilare, de dezalchilare și polialchilare nu sînt egale, dar energiile de activare au valori apropiate. Pentru succesiunea de reacții :

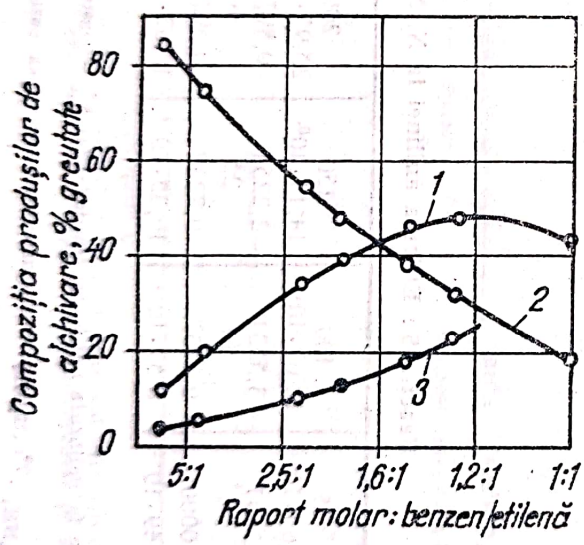


Fig. 4.4. Influența raportului molar benzen/etilenă asupra compoziției produsului de alchilare : *1*—etil benzen ; *2*—benzen ; *3*—polialchil benzen.

$$C_6H_6 \xrightarrow[k_1]{+C_2H_4} C_6H_5C_2H_5 \xrightarrow[k_2]{+C_2H_4} C_6H_4(C_2H_5)_2 \xrightarrow[k_3]{+C_2H_4}$$

$$C_6H_3(C_2H_5)_3 \xrightarrow[k_4]{+C_2H_4} C_6H_2(C_2H_5)_4 \xrightarrow[k_5]{+C_2H_4} C_6H(C_2H_5)_5 \xrightarrow[k_6]{+C_2H_4} C_6(C_2H_5)_6$$

raportul constantclor de viteză este următorul ·

$$k_1 : k_2 : k_3 : k_4 : k_5 : k_6 = 1 : 0{,}52 : 0{,}235 : 0{,}079 : 0{,}12 : 0{,}15$$

Rezultatele unui studiu comparativ asupra variației conversiei etilenei la etilbenzen, obținute la alchilarea benzenului cu etilenă pe catali-

Scanned with OKEN Scanner

zatori solizi de tip acid, sînt prezentate în figura 4.5 [13]. S-a lucrat cu acid silicowolframic pe silicagel (40% WO_3), aluminosilicat activat prin tratare cu HNO_3 și aluminosilicat netratat, la presiunea de 30 at, raport molar benzen/etilenă=5/1 și viteză volumică 0,5 h^{-1}.

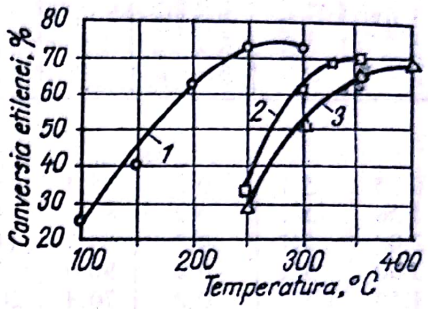


Fig. 4.5. Variația conversiei etilenei la etilbenzen cu temperatura, pe diferiți catalizatori :
1 — catalizator silicowolframic ; 2 — cataliżator aluminosilicat tratat cu HNO_3 56% ; 3 — catalizator aluminosilicat netratat.

După cum reiese din figura 4.5, în aceste condiții acidul silicowolframic a prezentat activitatea catalitică cea mai ridicată, conducînd la o conversie a etilenei în etilbenzen de 50% la 165°C ; aceeași conversie s-a obținut pe catalizatorul aluminosilicat la temperaturi mult mai ridicate (275 și 295°C)

În cazul folosirii catalizatorului fosfor-diatomită [16] s-a realizat o conversie a etilenei de 80% în etilbenzeni și o selectivitate în monoetilbenzen de 97%. În condițiile de lucru folosite (presiune de 40 at, temperatură de 325°C, raport molar benzen/etilenă=10/1, compoziția fracției etilenice=50% etilenă + 50% azot), conținutul de produse secundare a fost practic neglijabil.

Rezultate bune au fost obținute, de asemenea, și în prezența BF_3 pe Al_2O_3 [15]. S-a lucrat cu BF_3 99,63%, caracteristicile suportului de oxid de aluminiu fiind următoarele : densitatea 0,59 kg/l, suprafața specifică 140 m^2/g și volumul porilor de 0,7 cm^3/g.

Datele obținute sînt prezentate în figura 4.6. și tabelul 4.26. Din figura 4.6 se observă că temperatura optimă a procesului este de 125—150°C, iar presiunea optimă de 6 at.

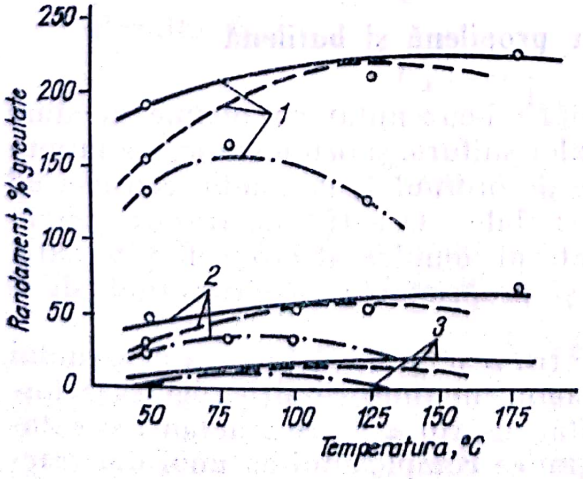


Fig. 4.6. Dependența randamentului produselor de alchilare a benzenului cu etilenă de temperatură, la presiuni de 10 at (linie continuă), 6 at (linie întreruptă) și 3 at (linie-punct) și viteza volumică a benzenului de 1,5 h^{-1} ;
1 — etilbenzen ; 2 — dietilbenzen ; 3 — trietilbenzen.

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 4.26.

Date experimentale la alchilarea benzenului cu etilenă, în prezența BF_3 pe Al_2O_3

Viteza volumică a benzenului, h^{-1}	Raportul molar benzen/etilenă	Cantitatea BF_3, % din greutatea benzenului introdus	Compoziția alchilatului, % greutate						Gradul de conversie a etilenei, %	Randamentul global al produselor de alchilare, mol %	Randamentul etilbenzen, mol %
			Benzen	Etilbenzen	Dietilbenzen	Trietil-benzen	Tetraetil-benzen	Pentaetilbenzen			
			$T=150°C$, $P=6$ at								
0 75	5 1	0,2	78,1	15,8	3,8	1,4	0,6	0,3	100	76,6	62,4
1,50	5/1	0,2	80,0	14,7	3,8	0,8	0,4	0,3	89,5	70,1	57,4
2,00	5/1	0,2	83,7	11,8	3,1	1,0	0,3	0,1	73,1	55,4	44,5
3,00	5/1	0,2	90,9	7,6	1,4	0,1	urme	—	36,9	32,8	28,4
1,50	1,5/1	0,2	70,4	20,0	6,2	2,0	0,9	0,5	39,3	26,6	17,2
1,50	3/1	0,2	80,5	13,3	4,2	1,2	0,5	0,3	52,1	46,3	36,0
1,50	10/1	0,2	88,5	9,6	1,7	0,2	urme	—	94,4	81,6	71,4
			$T=75°C$, $P=3$ at								
1,50	5/1	0,025	92,7	6,3	1,0	—	—	—	31,5	26,6	23,9
1,50	5/1	0,05	86,7	10,6	2,1	0,5	0,1	—	57,8	46,9	40,7
1,50	5/1	0,10	86,6	10 6	2,2	0,5	0,1	—	57,9	46,2	41,1
1,50	5/1	0,20	85,8	11,1	2,5	0,5	0,1	—	63,2	49,7	42,2
1,50	5/1	0,60	82,7	13,2	3,0	0,8	0,2	0,1	79,0	62,0	51,3

Datele din tabelul 4.26 evidențiază faptul că prin micșorarea vitezei volumice a benzenului și creșterea raportului molar benzen/etilenă crește gradul de conversie al etilenei și, corespunzător, randamentul în produse de alchilare.

Deci, în condițiile alchilării cu BF_3 pe Al_2O_3, parametrii optimi ai procesului sînt :

— $t=125—150°C$;
— $p=6$ at ;
— raport molar benzen/etilenă 5/1 ;
— viteza volumică a benzenului 1,5 h^{-1}

4.5.1.2. Alchilarea benzenului cu propilenă și butilenă

Pentru descrierea cineticii alchilării benzenului cu olefine în stare gazoasă, în prezența $AlCl_3$ anhidre, acizilor sulfuric și ortofosforic, s-a propus [88—90] folosirea unor ecuații cinetice de ordinul 1, pe stadii, considerînd reacțiile omogene, reversibile sau ireversibile. O astfel de tratare simplificată nu ia, însă, în considerație caracterul complex al procesului, variația volumului masei de reacție în timp și proprietatea catalizatorului de a forma complecși.

Unii autori [91—93] presupun pentru reacția de alchilare a benzenului cu olefine un mecanism prin ioni carboniu, în timp ce alții sugerează formarea unui complex intermediar instabil, de tip σ, între reactanți și catalizator [94—95]. În acest caz, interacțiunea complexului cu unul din reac-

Scanned with OKEN Scanner

tanți ar fi treapta cea mai lentă, determinantă de viteză și, ca urmare, viteza reacției de alchilare trebuie să fie proporțională atît cu concentrația reactanților, cît și a catalizatorului. Admițînd această ultimă ipoteză și în urma unor studii detaliate, Kolesnikov și colab. [22] au dedus modelul cinetic al procesului.

Astfel, se consideră că alchilarea hidrocarburilor aromatice cu olefine, în prezența catalizatorilor care formează complecși ($AlCl_3$, H_2SO_4, $BF_3 \cdot H_3PO_4$ și $BF_3 \cdot H_2O$), are loc conform schemei de reacție :

$$A + B + Z \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} ABZ \xrightarrow{k_3} AB + Z + B \underset{k_5}{\overset{k_4}{\rightleftharpoons}} ABBZ \xrightarrow{k_6} ABB + Z$$

în care : A reprezintă reactantul lichid (benzenul) ;
B — reactantul gazos (olefină) ;
Z — catalizatorul ;
AB și ABB — produse lichide ;
ABZ și ABBZ — complecșii intermediari ai catalizatorului cu reactanții ;
k_1—k_3 — constantele de viteză ale reacțiilor din sistem.

În acest caz, ecuațiile de viteză ale reacțiilor sînt :

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A C_B [Z] - k_2 C_{ABZ} \tag{4.5}$$

$$\frac{dC_{ABZ}}{dt} = k_1 C_A C_B [Z] - k_2 C_{ABZ} - k_3 C_{ABZ} \tag{4.6}$$

$$\frac{dC_{AB}}{dt} = k_3 C_{ABZ} - k_4 C_{AB} C_B [Z] + k_5 C_{ABBZ} \tag{4.7}$$

$$\frac{dC_{ABBZ}}{dt} = k_4 C_{AB} C_B [Z] - k_5 C_{ABBZ} - k_6 C_{ABBZ} \tag{4.8}$$

În condițiile stării staționare :

$$\frac{dC_{ABZ}}{dt} = 0 \quad \text{și} \quad \frac{dC_{ABBZ}}{dt} = 0$$

Rezultă deci :

$$C_{ABZ} = \frac{k_1}{k_2 + k_3} C_A C_B [Z] \tag{4.9}$$

$$C_{ABBZ} = \frac{k_4}{k_5 + k_6} C_{AB} C_B [Z] \tag{4.10}$$

Substituind valorile concentrațiilor C_{ABZ} și C_{ABBZ} din relațiile (4.9) și (4.10) în (4.5) și (4.7) se obține :

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_1' C_A C_B [Z] \tag{4.11}$$

și

$$\frac{dC_{AB}}{dt} = k_1' C_A C_B [Z] - k_1'' C_{AB} C_B [Z] \tag{4.12}$$

unde :

$$k_1'=k_1\left(1-\frac{k_2}{k_2+k_3}\right) \text{ și } k_1''=k_4\left(1-\frac{k_5}{k_5+k_6}\right)$$

Concentrațiile speciilor chimice A, B și AB sînt date de :

$$C_A=\frac{n_A}{V_t},\quad C_B=\frac{n_B}{V_t},\quad C_{AB}=\frac{n_{AB}}{V_t}, \tag{4.13}$$

unde : n_A, n_B și n_{AB} reprezintă numărul de moli de A, B, și AB ;
V_A, V_B, V_{AB} — volumul speciilor A, B și AB în masa de reacție ;
V_t — volumul total al masei de reacție la timpul t, egal cu $V_A+V_B+V_{AB}$.

Viteza de difuzie a componentului gazos în faza lichidă este dată de relația .

$$r_d=\beta(C_{BO}-C_B)S \tag{4.14}$$

în care : β reprezintă constanta vitezei de difuzie ;
C_{BO} — concentrația gazului în filmul limită de gaz ;
S — aria suprafeței de separare gaz-lichid.

În regim staționar se poate scrie :

$$r_A=-\frac{dC_A}{dt}=r_d \tag{4.15}$$

sau

$$\beta(C_{BO}-C_B)S=k_1'C_AC_B[Z] \tag{4.16}$$

Rezolvînd ecuația (4.16) în raport cu C_B, se obține :

$$C_B=\frac{\beta'C_{BO}}{\beta'+k'C_A} \tag{4.17}$$

unde $\beta'=\beta S$ și

$$k'=k_1'[Z]$$

Înlocuind valorile C_A din (4.13) și C_B din (4.17) în ecuațiile (4.11) și (4.12), se obține :

$$-\frac{d\left(\frac{n_A}{V_t}\right)}{dt}=\frac{k'\beta'C_AC_{BO}}{\beta'+k'C_A} \tag{4.18}$$

și :

$$\frac{d\left(\frac{n_{AB}}{V_t}\right)}{dt}=\frac{k'\beta'C_AC_{BO}}{\beta'+k'C_A}-\frac{k''C_{AB}C_{BO}\beta'}{\beta'+k'C_A} \tag{4.19}$$

unde : $k''=k''[Z]$.

Întrucît volumul masei de reacție variază în timp ca urmare a variației densității pe măsura avansării reacției, nu poate fi scos de sub semnul diferențialei. Efectuînd diferențiala (4.18) se obține :

Scanned with OKEN Scanner

$$-\frac{dn_A}{V_t dt}+\frac{n_A}{V_t^2}\cdot\frac{dV_t}{dt}=\frac{k'\beta' C_A C_{BO}}{\beta'+k'C_A} \tag{4.20}$$

Luînd în considerare legea lui Henry :

$$C_{BO}=bp_B$$

unde b este coeficientul de solubilitate ; p_B—presiunea parțială a componentului B și scriind

$p_B=n_B\cdot\frac{RT}{V}$, în care V este volumul fazei gazoase, ecuația (4.20) devine :

$$-\frac{dn_A}{V_t dt}+\frac{n_A}{V_t^2}\cdot\frac{dV_t}{dt}=\frac{k'\beta' b C_A n_B RT}{(\beta'+k'C_A)V} \tag{4.21}$$

Dacă notăm cu n_{AO} și n_{BO} numărul de moli de A și B existenți în momentul inițial în masa de reacție, atunci la momentul t compoziția amestecului este dată de :

$$n_A=n_{AO}(1-x) \tag{4.22}$$

$$n_B=n_{BO}-n_{AO}(x+y) \tag{4.23}$$

$$n_{AB}=n_{AO}(x-y) \tag{4.24}$$

$$n_{ABB}=n_{AO}y \tag{4.25}$$

unde : x reprezintă conversia hidrocarburii A ;

y—randamentul în specia ABB, calculat față de cantitatea inițială de compus A.

Prin urmare, compoziția masei de reacție exprimată în termeni de concentrație, cu considerarea relațiilor (4.22)—(4.25) este :

$$C_A=\frac{n_{AO}(1-x)}{V_t}$$

$$C_B=\frac{n_{BO}-n_{AO}(x+y)}{V_t} \tag{4.26}$$

$$C_{AB}=\frac{n_{AO}(x-y)}{V_t}$$

Înlocuind expresiile concentrațiilor (4.26) în ecuația (4.21) și rearanjînd, se obține :

$$\frac{1}{\beta' b' RT}+\frac{V_t}{n_{AO}(1-x)}\cdot\frac{1}{k'b'RT}=\frac{n_{BO}-n_{BO}(x+y)}{\frac{dn_{AO}x}{V_t dt}\quad\frac{n_{AO}(1-x)}{V_t^2}\quad\frac{dV_t}{dt}} \tag{4.27}$$

unde $b'=b/V$.

Introducînd notațiile :

$$d=\frac{1}{\beta' b' RT};\quad a=\frac{1}{k' b' RT}$$

$$u=\frac{V_t}{n_{A0}(1-x)} \tag{4.28}$$

$$\psi=\frac{n_{B0}-n_{A0}(x+y)}{\frac{dn_{A0}x}{V_t dt}+\frac{n_{A0}(1-x)}{V_t^2}\cdot\frac{dV_t}{dt}}$$

ecuația (4.27) devine :

$$\psi = au + d \tag{4.29}$$

Valorile derivatelor $\frac{dn_{A0}x}{dt}$ și $\frac{dV_t}{dt}$ pot fi determinate grafic din reprezentările $n_{A0}x=f(t)$ și $V_t=V_t(t)$. Înlocuind valorile astfel obținute și valorile corespunzătoare ale V_t și $n_{A0}(1-x)$ se poate construi dreapta descrisă de ecuația (4.29). În fig. 4.7 este redată o astfel de reprezentare pentru cazul alchilării benzenului cu *n*-butenă în prezență de $BF_3 \cdot H_3PO_4$, la temperatura de 25°C [22].

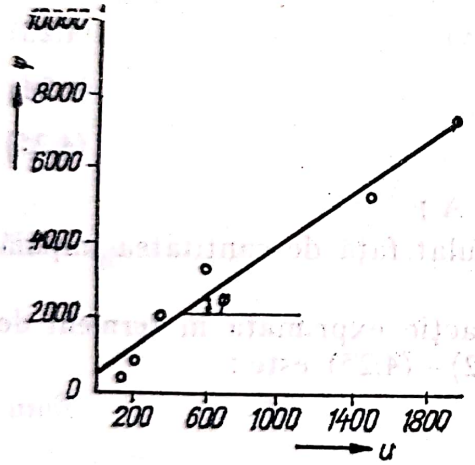


Fig. 4.7. Corelația ψ—η pentru alchilarea benzenului cu butilena.

Pentru stadiul al doilea, din schema de reacții prezentată anterior se poate calcula constanta aparentă de viteză din raportul constantelor aparente de viteză ale stadiilor doi și unu :

$$K=k''/k'$$

Raportînd ecuațiile (4.19) și (4.18) se obține :

$$\frac{d(x-y)}{dx}=1-K\frac{x-y}{1-x} \tag{4.30}$$

Pentru $K<1$,

$$x-y=\frac{(1-x)K-(1-x)}{1-K} \tag{4.31}$$

Maximum-ul curbei cinetice reprezintă funcția (4.31) și se găsește pentru :

$$\left[\frac{d(x-y)}{dx}\right]_{max} = 0 \qquad (4.32)$$

Din relațiile (4.30) și (4.32) rezultă

$$K = \frac{1-x_{max}}{(x-y)_{max}} \qquad (4.33)$$

în care: x_{max} și $(x-y)_{max}$ reprezintă conversia reactantului A și, respectiv, randamentul în produs ABB, corespunzător maximum-ului găsit conform cu (4.32).

Ecuația (4.33) permite calculul valorii K din date experimentale.

Acest model cinetic a fost aplicat de Kolesnikov și colab. [22] la calculul unor procese de alchilare a benzenului cu propilenă și *n*-butenă. Autorii au găsit că viteza alchilării benzenului cu propilenă este mai mare decît viteza alchilării cu *n*-butenă. Eficiența catalizatorilor studiați a fost următoarea:

— alchilarea cu propilenă la 25°C

$$H_2SO_4 < AlCl_3 < BF_3 \cdot H_2O < BF_3 \cdot H_3PO_4$$

— alchilare cu propilenă la 50°C

$$H_2SO_4 < BF_3 \cdot H_2O < AlCl_3 < BF_3 \cdot H_3PO_4$$

— alchilare cu *n*-butenă

$$BF_3 \cdot H_2O < H_2SO_4 < BF_3 \cdot H_3PO_4 < AlCl_3$$

Studiul parametrilor procesului de alchilare a benzenului cu propilenă și *n*-butenă, pe catalizator silico-wolframic și, respectiv, alumino-silicat [13] a evidențiat valorile optime prezentate în tabelul 4.27.

Tabelul 4.27

Condiții optime la alchilarea benzenului cu propilenă și *n*-butenă

Catalizatorul	Temperatura, °C	Presiunea, at	Raportul molar benzen/olefină	Viteza volumică, h^{-1}
	Alchilarea cu propilenă			
Silicowolframic	150	15	6/1	2
Alumino-silicat prelucrat cu HNO_3	300	30	6/1	2
	Alchilarea cu n-butenă			
Alumino-silicat	350	40	4/1	0,5

În ultimii ani se remarcă atenția deosebită acordată folosirii sitelor moleculare în procesele de alchilare. S-a studiat astfel [21] activitatea catalitică a formelor cu Na, Mg, Ca, Sr, Cd, Ba, Al, Ce^{3+} și formelor decationizate ale unui zeolit de tip Y, cu raport $SiO_2/Al_2O_3 = 4{,}2$ la alchilarea

benzenului cu propilenă. Rezultatele obținute au condus la următoarea ordine de activitate :

$$BaY < SrY < CaY \sim CdY \sim MgY$$

ceea ce corespunde ordinii inverse a valorilor razelor cationilor respectivi. Cu excepția BaY, ceilalți catalizatori au condus la randamente în produs util de 2—3,5 ori mai mari decît cele obținute cu catalizatori alumino-silicați.

Zeoliții de tip X și Y, cît și forma cu hidrogen a mordenitului sintetic s-au dovedit a fi catalizatori activi pentru alchilarea benzenului cu propilenă la presiune atmosferică [96]. Studiile efectuate au condus la concluzia că dintre zeoliții cu astfel de structură cea mai mare activitate o posedă zeolitul cu cel mai mare raport SiO_2/Al_2O_3. Cu cît acest raport este mai mare cu atît este mai mare cantitatea de monoizopropilbenzen format și mai mică cantitatea de polialclhibenzeni.

4.5.1.3. Alchilarea benzenului cu olefine superioare

Alchilarea benzenului cu olefine cu catena lineară constituie treapta inițială în sinteza agenților activi de suprafață. Studiile asupra solubilității, stabilității spumei și proprietăților tensioactive ale acestor produse au evidențiat faptul că lungimea lanțului alchil și poziția grupei fenil pe acesta sînt factori importanți în determinarea proprietăților caracteristice. Astfel, se consideră că izomerul 2-fenilalcan diferă substanțial, ca performanțe caracteristice, de alți izomeri, ceea ce implică alegerea condițiilor care să asigure formarea sa cu preponderență.

S-a stabilit, de asemenea, că cele mai bune proprietăți le au monoalchilbenzensulfonații cu catenă liniară de 10—14 atomi de carbon și dialchil-benzensulfonații cu un număr total de atomi de carbon în ambele catene laterale de 10—14.

De aceea, la alchilarea benzenului cu olefine C_{10}—C_{14} se aleg condițiile optime pentru randamentul maxim în monoalchil-benzeni, iar la alchilarea cu olefine C_5—C_8, condițiile pentru randament maxim în dialchil-benzeni.

În prezent este unanim acceptat mecanismul alchilării Friedel-Crafts prin ioni carboniu [14, 97, 98]. Ionul carboniu este generat prin adiția unui proton la olefină. Ionul suferă o izomerizare rapidă și, final, atacă benzenul formînd compusul alchilat :

$$A + H^+ \leftrightarrows A_i^+ (i = 2,\ 3,\ 4,\ 5) \qquad (a)$$

$$A_i^+ + B \rightarrow A_iB + H^+ \qquad (b)$$

în care : A reprezintă olefina ;

A_i^+—izomerul i al ionului carboniu ;

B—benzenul ;

A_iB—produsul (i-fenil-alcanul) ;

H^+—protonul.

Pentru obținerea ecuației de viteză în procesul alchilării benzenului cu olefine cu catenă liniară, în prezența H_2SO_4, în condițiile eliminării complete a rezistenței la transferul de masă, Komasawa și colab. [14] au pornit de la următoarele prezumții:

— reacția (b) este treapta determinantă de viteză;

— distribuția la echilibru pentru cei doi recatanți organici între cele două faze (faza organică și faza anorganică acidă) se atinge printr-o agitare adecvată, astfel încît:

$$K_A = C_{A,a}/C_{A,b}$$

$$K_B = C_{B,a}/C_{B,b}$$

unde: K reprezintă coeficientul de distribuție la echilibru;

C_A, C_B—concentrațiile speciilor A și, respectiv, B;

a—fază acidă

b—fază organică;

— activitatea unui proton crește exponențial cu concentrația acidului în domeniul de concentrații folosit.

Ecuația propusă de autori are forma:

$$r_a = k_1 \exp(hC_{H_2SO_4}) C_{Ab} C_{B,b} \tag{4.34}$$

unde:
$$k_a = \Sigma k_i \quad (i=2,\ 3,\ 4,\ 5); \tag{4.35}$$

h este o constantă care exprimă abilitatea de protonare.

Constanta de viteză k_a este, conform legii lui Arrhenius:

$$k_a = k \exp(-E/RT) \tag{4.36}$$

Constanta de viteză a fost determinată experimental atît într-un reactor discontinuu cît și într-unul continuu cu amestecare perfectă.

Astfel, pentru reactorul discontinuu:

$$\ln (C_{B,b}/C_{B,b,0})/(C_{A,b}/C_{A,b,0}) = k_{1,T}(C_{B,b,0} - C_{A,b,0})t \tag{4.37}$$

iar pentru cel continuu:

$$(C_{A,b,0} - C_{A,b})/\theta_b = k_{1,T} C_{A,b} C_{B,b} \tag{4.38}$$

unde:

$$k_{1,T} = k \exp(-E/RT) \exp(hC_{H_2SO_4}) \tag{4.39}$$

Subscriptul O se referă la concentrația în momentul inițial (concentrația alimentării), iar θ reprezintă timpul mediu de staționare în reactorul continuu, în minute, dat de raportul volumului unei faze individuale la debitul acelei faze (V/F).

Reprezentarea, pentru procesul discontinuu, a ecuației (4.37) sub forma $\ln \{(C_{B,b}/C_{B,b,0})/(C_{A,b}/C_{A,B,0})\}/(C_{B,b0} - C_{A,b0})$ funcție de t, a condus, după cum era de așteptat, la o dreaptă din a cărei pantă a fost calculată

valoarea lui $k_{a,T}$. S-a găsit că această valoare, în condițiile unei anumite concentrații a acidului, $C_{H_2SO_4}$, și temperatură, T, este independentă de concentrațiile de alimentare $C_{A,b,0}$ și $C_{B,b,0}$.

Conform schemei de reacție date, care reprezintă în esență un sistem de reacții paralele, raportul cantităților de produse izomere este determinat de raportul constantelor k_i.

Efectul temperaturii asupra procesului este ilustrat în figura 4.8.

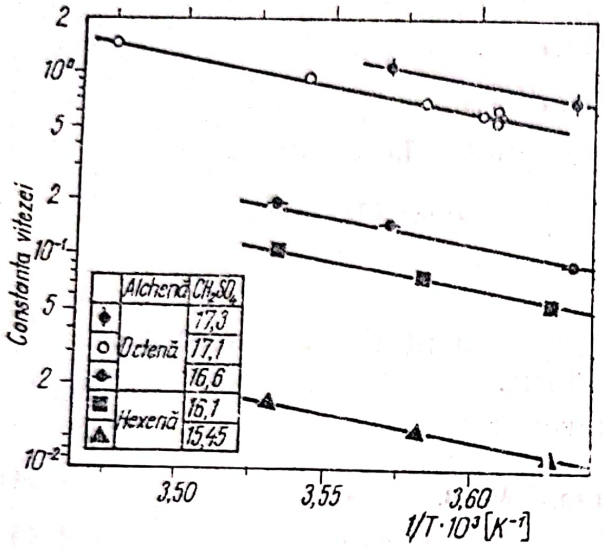


Fig. 4.8. Dependența Arrhenius a vitezei de reacție de temperatură în procesul de alchilare a benzenului cu 1-hexenă și 1-octenă.

Energia de activare calculată a avut aceeași valoare, de 14,5 kcal/mol, pentru ambele sisteme: benzen-l-hexenă și benzen-l-octenă.

Ecuația de viteză propusă de cercetătorii japonezi este:

$$r_A = k \exp(-1{,}45 \cdot 10^4/RT)\exp(2{,}78 \cdot C_{H_2SO_4})C_{A,b}C_{B,b} \qquad (4.40)$$

unde: r_A se exprimă în mol/l·min, iar k în l/mol·min.

Pentru sistemele studiate, constantele de viteză au valorile:

— benzen—hexenă: $k = 6{,}24 \cdot 10^{-10}$
— benzen—heptenă: $k = 4{,}24 \cdot 10^{-10}$
— benzen—octenă: $k = 2{,}42 \cdot 10^{-10}$
— benzen—decenă: $k = 1{,}02 \cdot 10^{-10}$

Dintre studiile referitoare la alchilrea benzenului cu 1-alchene superioare, în prezența diferiților catalizatori, se evidențiază lucrările remarcabile ale lui Olson [97] și Alul [98—100]. Astfel, Olson analizează comparativ efectul catalizatorilor HF, $AlCl_3$ și H_2SO_4 și stabilește compoziția produselor de alchilare. Distribuția izomerilor în procesul de alchilare a benzenului cu o serie de 1-alchene (C_6—C_{18}), în prezența HF, este prezentată în tabelul 4.28.

După cum se observă, în toate cazurile s-au obținut amestecuri de fenilalcani.

O comparație a acțiunii catalizatorilor pentru cazul alchilării benzenului cu 1-dodecenă este prezentată în tabelul 4.29.

Studiind alchilarea benzenului în prezența HF anhidru, la 55°C, cu 1-dodecen, 1-tetradecen, 1-hexadecen și 1-octadecen, la un raport molar

Tabelul 4.28

Distribuția izomerilor la alchilarea benzenului cu 1-alchene superioare (Raport molar olefină : benzen : HF = 1 : 10 : 10)

Olefina	Fenilalcani, izomeri %			
	2-	3-	4-	5-,6-,7-,8-,9- (împreună)
Hexenă	37	63	—	—
Octenă	33	32	35	—
Decenă	23	22	17	38
Undecenă	20	19	16	45
Dodecenă	20	17	16	47
Tridecenă	17	15	12	56
Tetradecenă	18	14	14	54
Pentadecenă	18	14	14	54
Hexadecenă	24	14	10	52
Heptadecenă	23	14	9	54
Octadecenă	31	17	9	44

Tabelul 4.29

Distribuția izomerilor la alchilarea benzenului cu 1-dodecenă

Condiții de alchilare			
Catalizatorul	HF	$AlCl_3$	H_2SO_4
Moli catalizator	50	0,1	5 ml 98%
Moli 1-dodecenă	5	2	0,15
Moli benzen	50	10	1,5
Produs, moli %			
1-Dodecen transformat în fenil-dodecan	92	68	72
Didodecilbenzen	5	21	9
Izomeri fenil-dodecan, % greutate			
1—	0	0	0
2—	20	32	41
3—	17	22	20
4—	16	16	13
5—	23	15	13
6—	24	15	13

HF/olefină = 10/1, Alul [98] determină cantitatea de izomer 2-fenil în produs, substanțial mai ridicată în cazul 1-hexadecenului și 1-octadecenului decît în cazul 1-dodecenului sau 1-tetradecenului. Cantitatea mare de catalizator folosită a condus la separarea unei faze lichide de catalizator. Reducerea acestei cantități pînă la nivelul care să permită o presiune totală puțin mai joasă decît presiunea de echilibru a unui amestec de benzen și HF, în care caz catalizatorul din sistem este prezent fie ca soluție în benzen, fie în fază de vapori (deci nu ca fază separată), a determinat o creștere importantă a cantității de izomer 2-fenil și o scădere corespunzătoare a celorlalți izomeri (tabelul 4.30).

Tabelul 4.30.

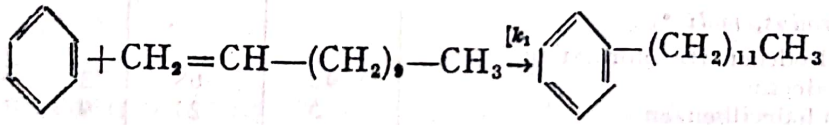
Alchilarea benzenului cu 1-alchene superioare, în prezența HF, la temperatura de 55°C

Izomer, %	Alchilarea în prezența fazei lichide, separate de catalizator				Alchilarea în absența fazei lichide, separate, de catalizator			
	C_{12}	C_{14}	C_{16}	C_{18}	C_{12}	C_{14}	C_{16}	C_{18}
2-Fenil	25,2	24,4	32,4	31,4	37,3	38,6	37,6	37,7
3-Fenil	16,9	15,3	12,5	14,7	19,0	17,7	19,3	17,6
4-Fenil	17,4	13,3	7,3	8,4	15,2	10,8	9,8	9,1
5-Fenil	—	13,5	—	—	—	10,7	8,3	8,5
Ceilalți izomeri	40,6	33,5	47,8	45,5	28,5	22,2	25,0	27,1

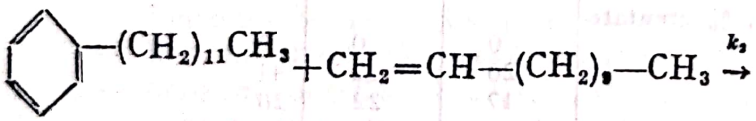
Diluarea amestecului de reacție cu un solvent inert (*n*-hexan, 10/1) a condus, în ambele cazuri, la o modificare considerabilă a distribuției izomerilor în produse, la toate olefinele folosite și în special la cele superioare (C_6—C_{18}), în sensul diminuării cantității de izomer 2-fenil.

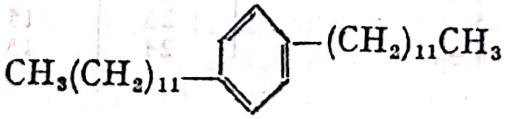
Pentru aceiași reactanți, folosirea $AlCl_3$ a determinat creșterea randamentului în izomer 2-fenil, dar în strictă dependență de temperatură. Astfel, în timp ce la alchilările cu acid fluorhidric randamentele maxime s-au situat, funcție de natura olefinei, între 37,3 și 38,6%, la alchilările cu $AlCl_3$ s-au obținut randamente între 39 și 44%, la temperaturi cuprinse între 0 și 5°C, și de numai 22—31,8% între 35—37°C.

Unii cercetători [101] consideră că la stabilirea ecuației de viteză a alchilării benzenului cu 1-dodecenă trebuie să fie luate în considerare două reacții de obținere a mono- și dialchilatului corespunzător:



(a)





(b)

Prin urmare, ecuația de viteză poate fi scrisă:

$$-\frac{dC_B}{dt} = k_1 C_B^a + k_2 C_B^b C_R^c \qquad (4.41)$$

în care: C_R reprezintă concentrația dodecilbenzenului;
C_B—concentrația 1-dodecenei.

În condițiile unui raport molar benzen /olefină de 20/1 autorii au găsit că forma ecuației de viteză diferă în funcție de cantitatea de $AlCl_3$ folosită. Astfel, pentru un raport molar $AlCl_3$/olefină de 0,35/1:

$$-\frac{dC_B}{dt} = 2{,}3\cdot 10^6 C_B \cdot e^{-\frac{10000}{1{,}98T}} + 1{,}2\cdot 10^8 C_B C_R e^{-\frac{5000}{1{,}98T}},\ \text{mol}\cdot l^{-1}s^{-1}$$

iar pentru un raport de 1,4/1 :

$$-\frac{dC_B}{dt} = 9{,}3\cdot 10^7 C_B \cdot e^{-\frac{11000}{1{,}98T}} + 1{,}2\cdot 10^4 C_B C_R e^{-\frac{6000}{1{,}98T}}\ \text{mol}\cdot l^{-1}s^{-1} \qquad (4{,}43)$$

energiile de activare pentru cele două reacții de mai sus fiind de 10 kcal/mol (a) și 5 kcal/mol (b), respectiv 11 kcal/mol și 6 kcal/mol.

Corelația constanta vitezei de reacție-temperatură este reprezentată în figurile 4.9 și 4. 10 pentru cele două rapoarte catalizator/olefină de mai sus.

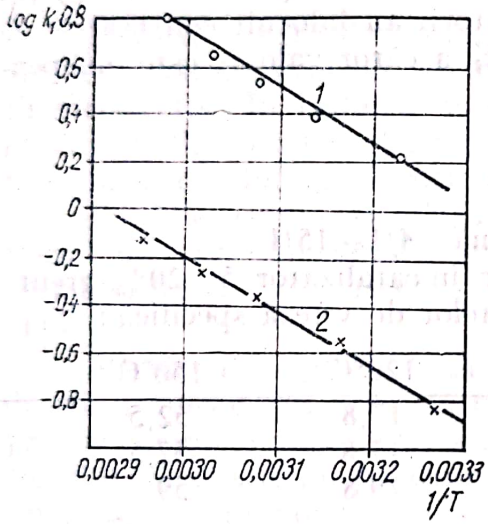


Fig. 4.9. Dependența constantei de viteză k_1 (s^{-1}) de temperatură pentru rapoartele molare $AlCl_3$/1-dodecenă 1,4/1 (curba *1)* și 0,35/1 (curba *2).*

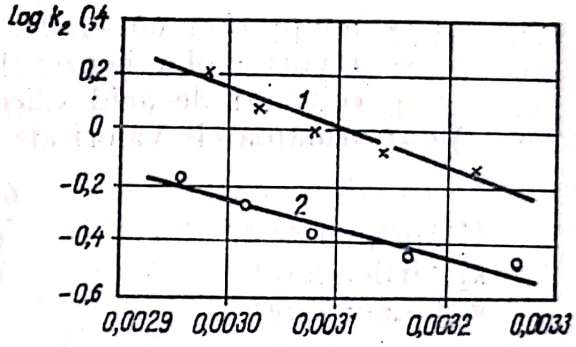


Fig. 4.10. Dependența constantei de viteză k_2 (1/mol. s) de temperatură pentru rapoartele molare $AlCl_3$/1-dodecenă de 1,4/1 (curba *1)* și 0,35/1 (curba *2).*

Dacă în modelul de mai sus au fost luate în considerare numai două reacții posibile, în anumite cazuri trebuie să se aibă în vedere și eventuala reacție de polimerizare a olefinei. Se pare că la folosirea acidului silicotungstic pe suport [24] în procesul de alchilare a benzenului cu dodecenă, la alcătuirea modelului cinetic, trebuie inclusă și reacția de dimerizare a dodecenei:

$$C_6H_6 + C_{12}H_{24} \xrightarrow{r_1} C_6H_5{-}C_{12}H_{25} \qquad (a)$$

$$C_6H_5{-}C_{12}H_{25} + C_{12}H_{24} \xrightarrow{r_2} C_6H_4{-}(C_{12}H_{25})_2 \qquad (b)$$

$$2C_{12}H_{24} \xrightarrow{r_3} C_{24}H_{28} \qquad (c)$$

Ecuațiile de viteză corespunzătoare sînt următoarele :

$$r_1 = k_1 C_B C_D \qquad (4.44)$$

$$r_2 = k_2 C_A C_D \quad (4.45)$$

$$r_3 = k_3 C_D^2 \quad (4.46)$$

unde indicii A, B și D se referă la alchilat (fenildodecan), benzen și, respectiv, dodecenă.

În aceste relații vitezele de reacție se exprimă în g/g. cat. h, dar, întrucît concentrațiile pot fi exprimate în fracții gravimetrice, dimensiunile constantelor de viteză devin [h^{-1}].

Datele experimentale au indicat dependența constantei de viteză de fracția gravimetrică a acidului silicotungstic din catalizator și nu de aria suprafeței de contact.

Introducînd în calcule viteza spațială exprimată gravimetric, în raport cu ponderea acidului silicotungstic, autorii au înlocuit constantele de viteză, prin constante de viteză specifică, k_i', a căror valoare este independentă de conpoziția catalizatorului

În condițiile de lucru :

— presiune 14—15 at ;
— tempertură 60—150°C ;
— raport molar benzen/1-dodecenă 4/1—15/1 ;
— conținut de acid silicotungstic în catalizator 5—20% greut ;

s-au obținut următoarele valori ale constantelor de viteză specifică :

	60°C	120°C	150°C
k_1' (alchilare)	0,99	17,8	52,5
k_2' (dialchilare)	0,99	17,8	52,5
k_3' (dimerizare)	1,10	19,8	59

Deși constantele k_2' și k_3' nu au putut fi determinate cu o precizie la fel de mare ca și constanta k_1', datorită concentrațiilor mici și variabile de la o determinare la alta ale produselor secundare, rezultatele obținute indică viteze aproximativ egale ale reacțiilor de mono- și dialchilare.

Tot pentru sistemul benzen-1-dodecenă-$AlCl_3$, Swisher și colab. [102] stabilesc distribuția izomerilor prin analiză cromatografică în gaz. Investigațiile asupra mecanismului de reacție efectuate de aceștia confirmă mecanismul prin ion carboniu.

O serie de lucrări relatează încercări de folosire a clorurii de aluminiu fie în mediu de solvent, pentru alchilarea benzenului cu ciclo-hexenă [103], fie sub formă de catalizator complex cu nitroalcani la alchilarea benzenului cu 1-hexenă [104], în scopul elucidării mecanismului de reacție și stabilirii constantelor de viteză.

Se știe că nitroalcalii terțiari, lipsiți de hidrogen α, nu manifestă proprietăți acide. Conform conceptului Brönsted, nitrometanul, nitroetanul, 1- și 2-nitropropanul, care au cîte 3, 2 și respectiv, 1 proton detașabil, se situează în următoarea ordine de aciditate :

$$CH_3NO_2 > C_2H_5NO_2 > 1—C_3H_7—NO_2 > 2—C_3H_7—NO_2$$

Datorită prezenței clorurii de aluminiu (acid Lewis), aciditatea complecșilor $AlCl_3$—nitroalcani se accentuează, păstrînd însă ordinea de mai sus :

Scanned with OKEN Scanner

$AlCl_3 : CH_3NO_2 > AlCl_3 : C_2H_5NO_2 > AlCl_3 : 1\text{-}C_3H_7NO_2 > AlCl_3 : 2\text{-}C_3H_7NO_2$

Mecanismul propus implică o serie de reacții simultane și consecutive, dar forma ecuației de viteză dedusă pe baza acestui mecanism nu este integrabilă direct. Constantele de viteză au fost evaluate pe baza metodei parametrilor cinetici compuși, elaborată de aceeași autori [10]5.

4.5.2. CINETICA ALCHILĂRII BENZENULUI CU COMPUȘI HALOGENAȚI

Datorită costurilor relativ scăzute și accesibilității metodelor de obținere, halogenurile de alchil și-au găsit o largă utilizare în sintezele Friedel-Crafts. În ordinea accesibilității clorurile ocupă primul loc, dar randamentele ridicate obținute cu celelalte halogenuri, mai scumpe, justifică alegerea lor ca agenți de alchilare.

Studiile asupra alchilării benzenului cu halogenuri de alchil evidențiază folosirea diverșilor catalizatori : clorură de aluminiu [106, 107], aluminosilicați [108, 109], aluminiu metalic [80], bromură de aluminiu [110, 111].

Brown și Jungk [111] au observat că reacțiile benzenului cu bromură de etil, izopropil și *t*-butil, în prezență de $AlBr_3$ sînt extrem de rapide, fiind practic complete după 0,005 secunde. De asemenea, în condițiile de alchilare folosite, produsele au prezentat o tendință marcantă, atît spre izomerizare cît și spre disproporționare, ceea ce a complicat determinarea distribuției produselor de alchilare.

Studiul cinetic efectuat cu aceeași reactanți, dar în mediu de solvent (1, 2, 4-triclorbenzen), a condus la stabilirea ecuației de viteză și a constantelor de viteză [110]. Datele cinetice au indicat o dependență de ordinul 1 de concentrația bromurii de alchil și, de asemenea, de concentrația bromurii de aluminiu și a benzenului, deci o ecuație globală de ordinul 3 :

$$-\frac{d[RBr]}{dt} = k_1[RBr]$$

$$-\frac{d[RBr]}{dt} = k_3[ArH][AlBr_3][RBr]$$

Valorile constantelor de viteză obținute sînt prezentate în tabelele 4.31 și 4.32.

Energiile de activare calculate au valorile 14,7 kcal/mol pentru metilarea benzenului și 10,7 kcal/mol pentru etilare. Entropiile de activare pentru aceste reacții sînt de—20,4 cal/mol·grd și, respectiv,—25,1 cal/mol·grd.

S-a arătat [80] că aluminiul metalic poate fi folosit cu rezultate bune la alchilarea benzenului cu bromuri de alchil. Pentru reacțiile cu bromuri de etil, *n*-propil și *n*-butil, în condițiile de temperatură 65—72°C, 75—80°C și respectiv 80—85°C, la un raport optim benzen/bromură de alchil de 6/1,

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 4.31

Constantele de viteză pentru reacția benzenului cu bromură de metil, în 1,2,4-triclorbenzen (Catalizator $AlBr_3$)

Reactanți, moli/l			Temperatura, °C	Constanta de viteză de ord. 1, $k_1 \cdot 10^5$, (s^{-1})	Constanta de viteză de ord. 3, $k_3 \cdot 10^2$, ($l^2 mol^{-2} s^{-1}$)
Benzen	CH_3Br	Al_2Br_6			
0,636	0,106	0,0318	25	7,19	3,56
0,509	0,106	0,0318	25	5,66	3,51
0,382	0,106	0,0318	25	4,84	3,99
0,305	0,106	0,0318	25	3,97	4,10
0,673	0,251	0,0278	25	5,22	2,78
0,673	0,201	0,0278	25	5,22	2,78
0,673	0,151	0,0278	25	6,38	3,40
0,673	0,120	0,0278	25	6,74	3,61
0,685	0,181	0,0353	25	8,80	3,64
0,685	0,181	0,0359	25	8,63	3,51
0,615	0,103	0,0369	25	9,91	4,36
0,615	0,103	0,0185	25	4,93	4,34
0,330	0,246	0,0103	45	4,76	13,5
0,333	0,248	0,0104	35	3,10	8,92
0,336	0,250	0,0105	25	1,42	4,02

Tabelul 4.32

Constantele de viteză pentru reacția benzenului cu bromură de etil în 1, 2,4-triclorobenzen (Catalizator $AlBr_3$)

Reactanți, moli/l			Temperatura °C	Constanta de viteză de ordinul 1, $k_1 \cdot 10^3$ (s^{-1})	Constanta de viteză de ordinul 3, k_3 ($l^2 mol^{-2} s^{-1}$)
Benzen	C_2H_5Br	Al_2Br_6			
0,213	0,134	0,0173	25	0,860	0,233
0,378	0,134	0,0173	25	1,44	0,222
0,549	0,103	0,0132	25	1,70	0,235
0,330	0,151	0,0161	45	3,24	0,609
0,333	0,153	0,0163	35	2,43	0,448
0,336	0,154	0,0164	25	1,32	0,240

randamentele maxime obținute au fost următoarele: etilbenzen 68,5% propilbenzen 76,5 % și butilbenzen 83,7%. Se observă că randamentul în produs alchilat crește cu creșterea greutății moleculare a agentului de alchilare.

Pentru alchilarea benzenului cu clorură de metil, în prezența $AlCl_3$, la 60°C, s-au stabilit ecuațiile care descriu compoziția masei de reacție [112]:

$$C_B = 100\ e^{-k_1 t} \qquad (4.47)$$

$$C_1 = 100(0{,}4541\ e^{-t} - 0{,}4541\ e^{-3{,}202t}) \quad (4.48)$$

$$C_2 = 100(0{,}5766\ e^{-3{,}202t} - 4{,}5413\ e^{-t} + 3{,}9679\ e^{-0{,}6798t}) \quad (4.49)$$

$$C_3 = 100(3{,}2449\ e^{-t} - 0{,}1243\ e^{-3{,}202t} - 4{,}27\ e^{-0{,}6798t} + 1{,}1494\ e^{-0{,}0486t}) \quad (4.50)$$

$$C_4 = 100(0{,}0019\ e^{-3{,}202t} - 0{,}163\ e^{-t} + 0{,}3218\ e^{-0{,}6798t} - 4{,}0845\ e^{-0{,}0486t} + 3{,}9181\ e^{-0{,}0349t}) \quad (4.51)$$

$$C_5 = 100(0{,}0058e^{-t} + 0{,}0000e^{-0{,}202t} - 0{,}0171e^{-0{,}6798t} + 5{,}348\ e^{-0{,}0486t} - 10{,}54\ e^{-0{,}0349t} + 5{,}348\ e^{-0{,}0221t}) \quad (4.52)$$

$$C_6 = 100 - (C_0 + C_1 + C_2 + C_3 + C_4 + C_5) \quad (4.53)$$

în care : C_B reprezintă concentrația benzenului la momentul t ;

$C_i (i = 1 \ldots 6)$—concentrația în alchilbenzeni la momentul t (mono-, di-, tri-, tetra-, pentra-, hexa-metilbenzen) ;

t—timpul de reacție .

Constantele de viteză pentru reacțiile de formare a metilbenzenilor menționați se află în raportul :

$$k_1 : k_2 : k_3 : k_4 : k_5 : k_6 = 1 : 3{,}202 : 0{,}6798 : 0{,}0486 : 0{,}0349 : 0{,}0221.$$

Pentru prima treaptă de reacție datele experimentale au indicat o cinetică de ordinul doi, cu o valoare a constantei de viteză $k_1 = 2{,}5 \cdot 10^{-3}$ l/mol. min.

Viteza reacției de alchilare este considerabil mărită prin folosirea catalizatorului de $GaCl_3$ [69]. Astfel, în cazul reacției

$$C_3H_7Cl + C_6H_6 \rightarrow C_6H_5—C_3H_7 + HCl$$

viteza de reacție este de circa 30 ori mai mare decît în prezența $AlCl_3$. Mai mult, spre deosebire de $AlCl_3$, $GaCl_3$ se dizolvă în benzen, dînd soluții omogene pe un domeniu larg de concentrații, ceea ce elimină necesitatea agitării mecanice.

Reacțiile de alchilare a benzenului cu cloruri de alchil superioare (C_{10} și C_{12}), în prezența complecșilor catalitici pe bază de $AlCl_3$ sînt foarte rapide [106], ceea ce limitează desfășurarea proceselor secundare și favorizează creșterea randamentului în monoalchilbenzeni. În cazul alchilării cu clorură de *n*-decil reacția urmează o cinetică de ordinul doi, cu o energie de activare de aproximativ 20 kcal/mol. Dependența constantei de viteză de temperatură este prezentată în figura 4.11.

Studiind distribuția izomerilor în sinteza alchilbenzenilor liniari, Hurley și colab. [107] stabilesc influența condițiilor de clorurare, la prepararea clorurii de alchil, asupra desfășurării procesului.

Scanned with OKEN Scanner

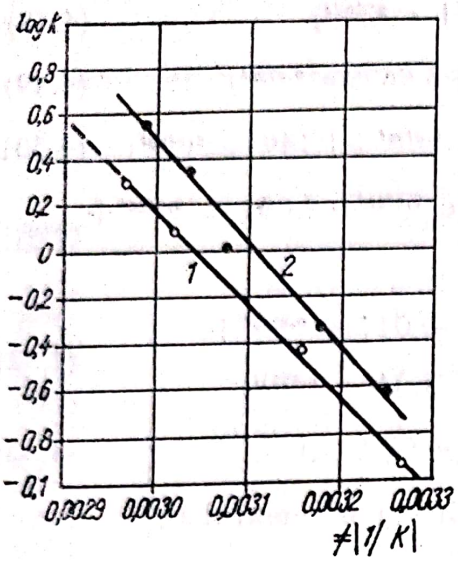


Fig. 4.11. Dependența constantei de viteză a reacției de alchilare a benzenului cu clorură de *n*-decil :
1 — $AlCl_3/RCl = 0,19/1$; *2* — $AlCl_3/RCl = 0,76/1$.

4.5.3. CINETICA ALCHILĂRII BENZENULUI CU ALCOOLI

Spre deosebire de alchilările cu olefine și halogenuri de alchil, alchilările cu alcooli necesită temperaturi ,mai ridicate și, deseori, presiuni înalte.

După cum reiese din tabelul 4.33, alchilarea benzenului cu alcoolii etilic, *n*-propilic, izopropilic, *n*-butilic, izobutilic și izoamilic, în prezență de BF_3 conduce la randamente ridicate în produs monoalchilat la temperaturi cuprinse între 205—215°C și presiuni cuprinse între 78—115 at [113].

Tabelul 4.33.

Alchilarea benzenului cu alcooli în prezența BF_3

Benzen (g)	Alcoolul (cantitatea, g)	Timpul, h	Temperatura, °C (presiunea, at)	Alchil-benzenii obținuți	Randamentul %
134	Etilic (158)	3	210(115)	Etilbenzen	48
				Dietilbenzen	16
137	*n*-Propilic (177)	3	210(98)	Izopropilbenzen	67
				Diizopropilbenzen	19
137	Izopropilic(177)	2	208(100)	Izopropilbenzen	74
				Diizopropilbenzen	10
117	*n*-Butilic (220)	3	215(105)	Izobutilbenzen	70
				Diizobutilbenzen	22
117	Izobutilic(220)	2,5	205—215 (95—100)	Izobutilbenzen	60
				Diizobutilbenzen	20
117	Izoamilic(198)	2,5	210(78)	Izoamilbenzen	81
				Diizoamilbenzen	12
				1,4-di-*t*-amilbenzen	—

Se remarcă faptul că alchilarea cu alcool propilic și izopropilic a condus la unul și același produs, izopropilbenzenul. Similar, în cazul alcooli-

lor butilici s-a obținut numai izobutilbenzenul. În toate cazurile s-au obținut și produși dialchilați, în cantități dependente de raportul molar alcool/benzen.

Într-un studiu detaliat asupra alchilării benzenului cu alcool etilic și izopropilic, în prezența zeoliților, Minachev și colab. [25] analizează efectul diferiților parametri (temperatură, viteză spațială, raport molar benzen/

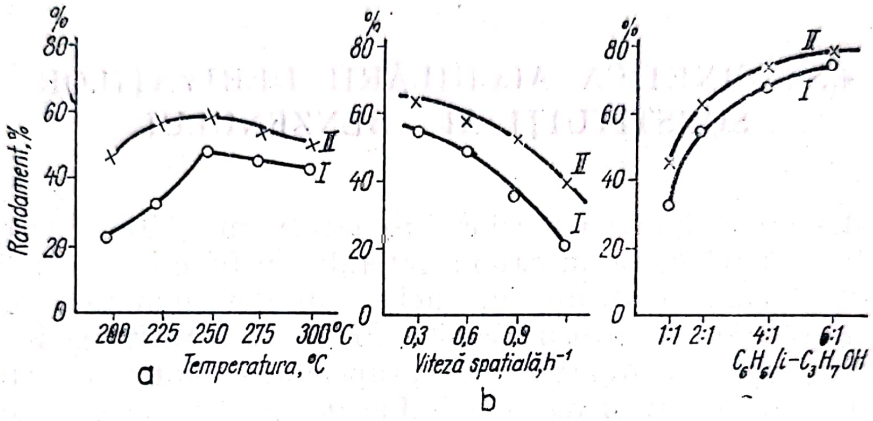


Fig. 4.12. Randamente obținute la alchilarea benzenului cu alcool izopropilic funcție de temperatură *(a)*, viteză de alimentare *(b)* și raport molar benzen/alcool izopropilic *(c)*:
a — viteză spațială 0,6 h^{-1}, C_6H_6/i — $C_3H_7OH = 2/1$; *b* — 250°C, C_6H_6/i — $C_3H_7OH = 2/1$; *c* — 250°C, viteză spațială 0,3 h^{-1}; I — monopropilbenzen; II — alchilberzeni.

alcool) asupra distribuției produselor de alchilare. Datele experimentale obținute cu alcool izopropilic sînt prezentate în figura 4.12. Se observă că randamentul optim atît în monopropilbenzen cît și în polipropilbenzeni se atinge la 450°C. Vitezele spațiale mici favorizează formarea produsului monoalchilat (*b*).

De asemenea, creșterea raportului molar benzen/izopropanol (de la 1/1 pînă la 6/1) are ca rezultat creșterea randamentului în monopropilbenzen de la 33,5 la 75,5% (*c*).

Analizînd comparativ rezultatele experimentale obținute la alchilarea benzenului cu alcooli, în prezența catalizatorilor silice-alumină amorfi și zeolit CaY cristalin, autorii citați ajung la concluzia că, în general, condițiile optime sînt asemănătoare, dar randamentele obținute cu zeolit sînt net superioare. Astfel, pe un catalizator silice-alumină, la o viteză spațială de 0,2 h^{-1} și un raport molar C_6H_6/izo- $C_3H_7OH = 2/1$, randamentul a fost de 29,8%, în timp ce cu zeolit, în condiții identice, dar la o viteză spațială de 0,3 h^{-1} a fost de 54,5%. În afară de aceasta, atît apa prezentă în alcoolul inițial cît și apa eliberată în reacție nu influențează negativ activitatea zeolitului.

O influență considerabilă asupra procesului o are și structura alcoolilor, în special la rapoarte molare benzen/alcool scăzute. Astfel, lucrîndu-se la temperaturile optime ale fiecărui alcool și păstrînd identice celelalte

condiții s-a obținut randament maxim în produse alchilate la alchilarea benzenului cu alcool izopropilic.

S-au studiat, de asemenea, reacțiile de alchilare a benzenului cu alcooli superiori (hexilic, heptilic, octilic, dodecilic), la presiunea atmosferică și presiune ridicată cu și fără solvent, la diferite raporturi molare ale reactanților, în prezența trifluorurii de bor [71]. S-a găsit că randamentul în monoalchilbenzeni crește cu presiunea.

4.5.4. CINETICA ALCHILĂRII DERIVAȚILOR SUBSTITUIȚI AI BENZENULUI

La alchilarea hidrocarburilor aromatice cu olefine, grupele alchil pot intra fie în nucleu, fie în catena laterală, în funcție de tipul de catalizator folosit. Astfel, substituția în nucleu este determinată de catalizatorii acizi, în timp ce catalizatorii alcalini dirijează substituția în catena laterală a arilalcanilor. Ordinea în care grupele alchil intră în ciclul benzenic s-a dovedit a nu fi conformă cu regulile de substituție general acceptate [114—117], iar raportul izomerilor dialchilsubstituiți depinde atît de condițiile de reacție cît și de natura catalizatorului. Cu cît catalizatorul este mai activ, condițiile de reacție mai severe și durata reacției mai mare, cu atît este mai mare tendința de formare a derivaților meta, considerabil mai mică cea a derivaților para și foarte redusă cea a derivaților orto. Formarea preferențială a izomerilor para este observată în prezența catalizatorilor blînzi, ca triflourura de bor și acidul sulfuric.

S-a remarcat că în condițiile folosirii clorurii de aluminiu drept catalizator la alchilarea toluenului cu propilenă, gradul de transformare a toluenului este destul de scăzut (40%, după 60 min) și că există în proces o perioadă de inducție (30 min) (fig. 4.13 și 4.14), după care viteza de reacție crește, iar apoi scade treptat.

După cum s-a arătat anterior (p.153) folosirea catalizatorului $C_2H_5AlCl_2$ și adaosul la acesta de cloruri ale metalelor tranziționale au avut ca rezultat un grad de transformare mult mai ridicat (fig. 4.13, curbele *2*, *3* și *4*) și dispariția perioadei de inducție. De asemenea, compararea gradelor de transformare a toluenului în cimen la temperaturi de 20, respectiv 30°C (fig. 4.14), în prezență de clorură de aluminiu și clorură de etilaluminiu, arată că gradul de transformare maxim în produs dorit se atinge în decursul a 15 min la 30°C și în decursul a 45 min la 20°C. La această ultimă temperatură se remarcă perioada de inducție discutată mai sus. Aceste experimentări au indicat activitatea superioară a clorurii de etilaluminiu, de 1,5—3 ori mai mare decît a clorurii de aluminiu.

Temperatura de 30°C reprezintă, se pare, valoare a optimă și pentru, alchilarea etilbenzenului cu propilenă, în prezența $AlCl_3$, la un raport molar etilbenzen/propilenă/$AlCl_3$ = 5/1/0,015 și timp de contact de 40 min [118]. În aceste condiții, cantitatea de propilenă transformată în etil-izopropilbenzeni atinge un procent de 89 procente molare, la o conversie totală a

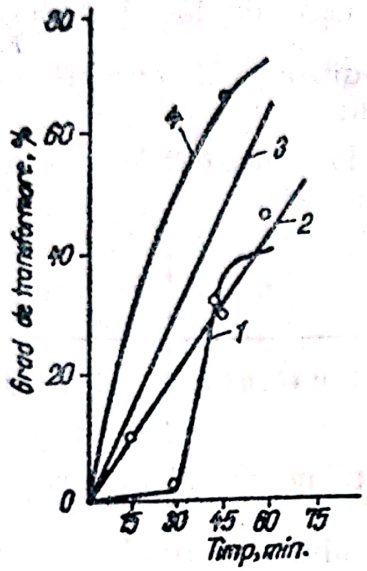


Fig. 4.13. Variația în timp a gradului de transformare a toluenului în cimen, la alchilarea toluenului cu propilenă, la 20°C, în prezența diferiților catalizatori (cantitatea de $AlCl_3+C_2H_5AlCl_2$ este de 20 mmoli la 1 litru toluen) :

1 — $AlCl_3$; *2* — $C_2H_5AlCl_2$;
3 — $C_2H_5AlCl_2+NiCl_2$;
4 — $C_2H_5AlCl_2+NbCl_5$.

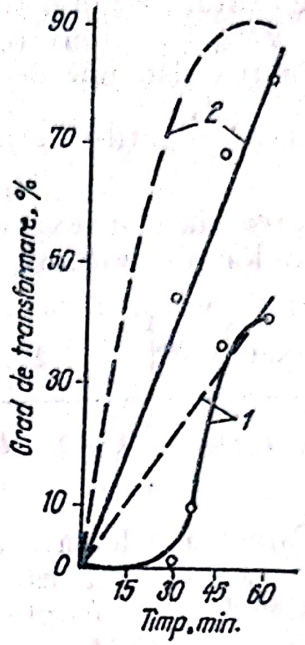


Fig. 4.14. Variația în timp a gradului de transformare a toluenului în cimen la alchilarea toluenului cu propilenă, în prezența $AlCl_3$ (curbele continui) și $C_2H_5AlCl_2$ (curbele punctate), la 20°C (curbele *1*) și 30°C (curbele *2*) ; cantitatea de catalizator este 20 mmoli la 1 litru toluen.

olefinei de 95 procente molare. Ridicarea temperaturii între 30 și 50°C determină creșterea conversiei propilenei, după care aceasta scade ; în același timp crește randamentul în produse de disproporționare și scade corespunzător selectivitatea procesului (fig. 4.15).

Cînd produsul dorit este compusul tetraalchilat (etil-triizopropilbenzenul) randamentul acestuia crește cu timpul de contact [31] : la 40°C,

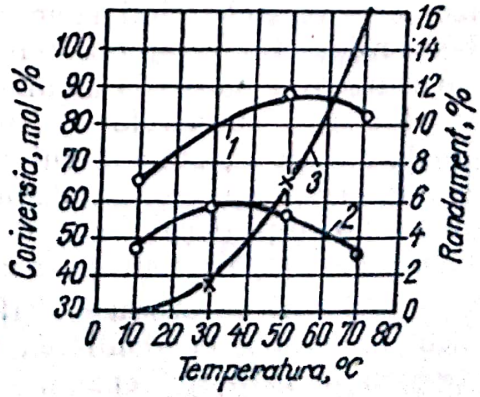


Fig. 4.15. Variația conversiei totale a propilenei (curba *1*), a conversiei la etilizopropilbenzen (curba *2*) și randamentului dietilbenzenului (curba *3*) cu temperatura.

Scanned with OKEN Scanner

timp de contact 80 min și raport molar propenă/etilbenzen = 2,9, alchilatul conține 91% (în greutate) produs tetraalchilat.

Pentru sistemul de reacții consecutive, care au loc în acest caz,

$$\text{Etilbenzen} \xrightarrow{k_1} \text{etil-izopropil-benzeni} \xrightarrow{k_2} \text{etil-diizopropil-benzeni} \xrightarrow{k_3} \text{etil-triizopropil-benzeni}$$

prelucrarea datelor experimentale a condus la următoarele rapoarte ale constantelor de viteză:

Temperatura, °C	20	40	60	80
$k_1 : k_2 : k_3$	1 : 0,28 : 0,017	1 : 0,195 : 0,013	1 : 0,17 : 0,012	1 : 0,25 : 0,023

Valoarea calculată a energiei de activare pentru alchilarea etil-benzenului cu propilenă este $E_a = 6,2$ kcal/mol.

Alte lucrări asupra alchilării etilbenzenului cu propilenă s-au axat pe studiul condițiilor optime în prezență de aluminosilicați [119—121], acid fosforic și sărurile sale [122], zeoliti sintetici [30]. Aceștia din urmă și-au dovedit activitatea catalitică ridicată în reacțiile de alchilare a monoalchilbenzenilor cu propilenă. S-a lucrat cu zeoliți sintetici de tip NaY, cu raport $SiO_2/Al_2O_2 = 4,2$, cu suprafață specifică de 700 m²/g și CaY cu forme decationizate (grad de decationizare 75%), cu suprafață specifică 600 m²/g. S-a demonstrat activitatea catalitică foarte pronunțată a formelor CaY și formelor decationizate; forma NaY a avut o activitate mult mai scăzută.

La temperatura de 150°C, s-au format monoizopropiltolueni în proporție de 23%, randamentul total al alchiltoluenilor atingînd 48,7%; conversia propilenei a atins 77%. Cu creșterea temperaturii la 200—250°C, conversia propilenei a fost aproape completă. O comportare similară s-a observat și la alchilarea etilbenzenului și izopropilbenzenului. Creșterea în continuare a temperaturii la 350°C a determinat scăderea randamentului în produse de alchilare și apariția reacțiilor secundare (disproporționare, dezalchilare, cracare), deși într-o măsură nu prea mare.

Temperatura influențează în mod hotărîtor raportul izomerilor dialchilați. Astfel, la 150°C, 41% din fracția de cimen a fost constituită din izomerul orto, pe cînd izomerul para a predominat în fracția diizopropilbenzenilor. Cu creșterea temperaturii randamentele în orto-alchil-izopropil-benzeni a scăzut la alchilarea toluenului și etilbenzenului, dar a crescut la alchilarea cumenului. În toate cazurile, la temperatura optimă (250°C) predominant a fost izomerul meta. Trecînd de la toluen spre izopropilbenzen s-a observat scăderea randamentului izomerului orto, ceea ce se explică prin existența împiedecărilor sterice, care cresc cu creșterea volumului substituentului preexistent în nucleul aromatic.

Alături de produșii dialchilați s-au format și alchil-poliizopropilbenzeni, îndeosebi la alchilarea toluenului la 150—200°C. Trecînd de la etilbenzen la izopropilbenzen, s-a observat o scădere a randamentului deri-

vaților poliizopropil, în condiții identice. Poliizopropiltoluenii constau în principal în metildiizopropilbenzeni, cu predominarea izomerului 1, 2, 4.

Formarea produselor polialchilate a fost mult diminuată prin creșterea raportului molar alchilbenzen/propilenă. În condițiile optime stabilite (temperatură 250°C, raport molar alchil-benzen/propilenă=5,3/1, viteze spațiale de alimentare 0,73 h^{-1} pentru toluen și etil-benzen și 1,06 h^{-1} pentru izopropilbenzen) pe zeolit CaY, s-au obținut randamentele : cimeni 74%, etil-monoizopropil-benzeni 84,7% și diizopropilbenzeni 85,1%.

Prin alchilarea clorbenzenilor se obțin materii prime importante pentru sinteza polimerilor, acizilor clorbenzenici și fenolilor. În literatură sînt descrise diferite variante de obținere a alchil-clor-benzenilor, prin alchilarea clorbenzenilor cu olefine, alcooli și alți agenți de alchilare, în prezență de $AlCl_3$, H_2SO_4, BF_3 și, mai recent, HF [38, 39, 87, 123].

În cazul alchilării clorbenzenului cu propilenă, în prezența acidului fluorhidric [38], cel mai mare conținut de mono- și di-izopropil-benzeni în alchilat se atinge la raport molar HF/clorbenzen=(1,5—1,8)/1. Creșterea raportului în favoarea acidului fluorhidric s-a dovedit favorabilă creșterii randamentului în compuși polialchilați. Astfel, la un raport de 10/1 randamentul în trialchil-clorbenzeni a fost de 94%. Influența raportului molar al reactanților asupra compoziției alchilatului este ilustrat în figura 4.16.

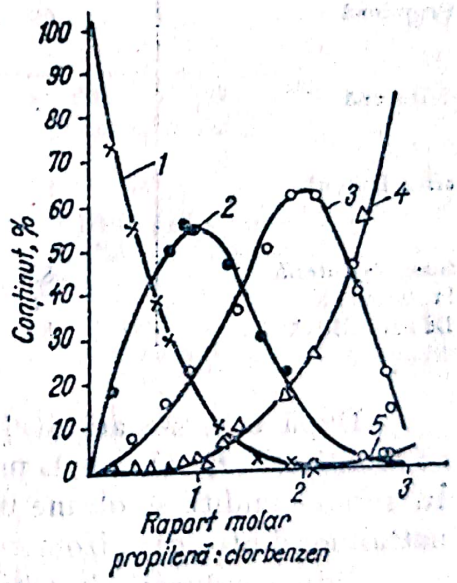


Fig. 4.16. Dependența compoziției produselor de alchilare de raportul molar propilenă/clorbenzen (raport molar HF/clorbenzen=5/1) :
1 — clorbenzen ; 2 — monoizopropilclorbenzeni ;
3 — diizopropilclorbenzeni ;
4 — triizopropilclorbenzeni ;
5 — tetraizopropilclorbenzeni.

Din figură se observă că, conținutul în mono- di-, și tri-izopropil-clorbenzeni este maxim la rapoarte molare propilenă/clorbenzen de 1/1, 2/1 și, respectiv, 3/1 și că nu este posibilă obținerea în exclusivitate a unei singure fracții.

Un rol important în procesul de alchilare îl are reacția concurentă de polimerizare a propilenei ; randamentul în produse polimere poate atinge 13—15% la exces de propilenă, în timp ce la exces mare de clorbenzen

în sistem (raport molar propilenă/clorbenzen 0,3/1) alchilatul nu conține, practic, polimeri.

4.5.5. CINETICA ALCHILĂRII NAFTALINEI

Naftalina se alchilează cu diverși agenți de alchilare—olefine, alcooli halogenuri de alchil—cu formarea α- și β-alchil-naftalinelor, în diferite proporții, funcție de condițiile de reacție. Astfel, la alchilarea cu olefine în prezența BF_3—H_3PO_4, la temperaturi de 5—10°C și timp de reacție de 6 ore s-au obținut rezultatele cuprinse în tabelul 4.34 [40].

Tabelul 4.34.

Distribuția izomerilor la monoalchilarea naftalinei cu olefine, în prezența $BF_3.H_3PO_4$ (temperatură 5—10°C, timp reacție 6 ore)

Olefina	Conținut în monoalchilnaftalină, %	Restul de alchil din structura produsului	Distribuția izomerilor	
			Izomer α, %	Izomer β, %
Propilenă	69	$-CH(CH_3)_2$	70	30
1-Butenă	76	$-CH(CH_3)-C_2H_5$	74	26
cis-2-Butenă	81	$-CH(CH_3)-C_2H_5$	72	28
trans-2-Butenă	83	$-CH(CH_3)-C_2H_5$	70	30
Izobutilenă	76	$-C(CH_3)_3$	0	100
Diizobutilenă	81	$-C(CH_3)_3$	0	100

După cum s-a arătat [74, 75], naftalina se alchilează destul de ușor cu complecși BF_3. alcooli, la presiunea normală și temperaturi de 165—170°C. În aceste condiții se obține un amestec de α- și β-alchil-naftaline și dialchil-naftaline, dintre care izomerul α- constituie aproximativ 45—50%.

Prin conducerea reacției de alchilare la aceeași temperatură, dar la presiune de 20—30 at, se obține cu preponderență compusul β- [81]. Astfel, prin alchilarea naftalinei cu alcool izoamilic, în prezență de BF_3, în condițiile de mai sus [124] s-a obținut, în principal, β-*t*-amilnaftalina. În general, reacția cu alcool etilic decurge mai greu decît cu alți alcooli. Totuși, Romadan [81], lucrînd la 165—170°C, presiunea de 25—27 at și raport molar naftalină/alcool=1/2,5—3, a obținut cu un randament de 58—63% un amestec de α- și β-etilnaftaline, în care ponderea principală a revenit izomerului beta.

Scanned with OKEN Scanner

Eppley și Dixon [42] au studiat cinetica și mecanismul alchilării naftalinei cu *t*-butil-litiu în mediu de decalină. Ecuația de viteză propusă are forma :

$$r = k\frac{[\mathrm{ArH}]\left[\frac{t-\mathrm{Bu}-\mathrm{Li}}{4}\right]^{1/2}}{[t-\mathrm{Bu}-\mathrm{Li}]^{1/4}} \qquad (4.54)$$

Introducînd în mediul de reacție *t*-butilat de litiu și, respectiv trietilamină, autorii au investigat influența acestor baze Lewis asupra vitezei procesului (fig. 4.17, *a*, *b*).

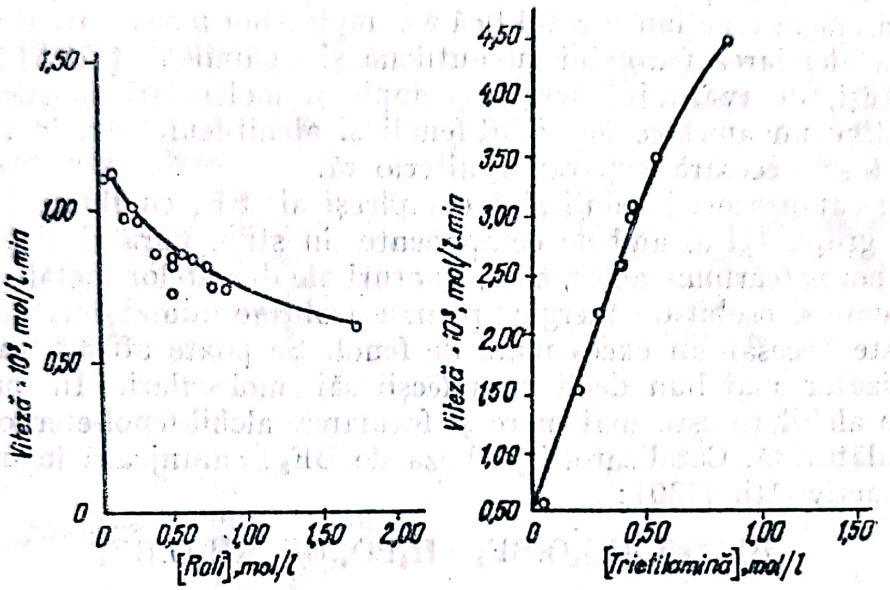


Fig. 4.17.Influența adaosului de *t*-butilat de litiu *(a)* și trietilamină *(b)* asupra reacției de alchilare a naftalinei cu *t*-butil-litiu (temperatură — 74°C).

Pentru constanta de viteză și energia de activare s-au găsit următoarele valori :

$$k_{exp} = 2{,}8 \times 10^{-3} \mathrm{l}^{1/4}\,\mathrm{mol}^{-1/4}\,\mathrm{min}^{-1}$$

$$E_a = 25{,}7 \text{ kcal/mol.}$$

4.5.6. CINETICA ALCHILĂRII FENOLILOR. ALCHILAREA C—C

Cercetările în domeniul alchilării fenolilor cu olefine acoperă un domeniu larg de probleme privind structura și proprietățile compușilor aromatici hidroxilați : formarea legăturilor C—C, reactivitatea olefinelor, rearanjarea intramoleculară, efectul catalitic al diferiților agenți.

Primele lucrări în sinteza fenolilor substituiți datează încă de la sfîrșitul secolului trecut. Astfel, reacția de alchilare a fenolului cu olefine a

fost realizată pentru prima dată de Koenig [125], care a alchilat fenolul cu izoamilene, în prezență de catalizatori acid sulfuric și acid acetic. Ulterior, a fost descrisă obținerea unor alchilfenoli prin reacția diferitelor olefine cu fenoli, în prezență de catalizatori acizi. Astfel, aplicînd metoda lui Koenig, Niederl ș.a. [126] au alchilat fenolul cu diizobutilenă, în prezență de acid sulfuric.

Studii sistematice asupra reacției dintre fenol și olefine, în prezența diferiților catalizatori acizi (H_2SO_4, $AlCl_3$, acid *p*-toluensulfonic, BF_3.$(C_2H_5)_2O$, $ZnCl_2$) și rășini schimbătoare de ioni, au fost publicate de Isagulianț și colab. [43]. Ipatieff și Pines [127] au investigat acțiunea catalitică a acidului fosforic în procesul de alchilare a fenolului cu olefine. A fost testată, de asemenea, acțiunea catalitică a complecșilor moleculari ai trifluorurii de bor la alchilarea fenolului cu butilenă și izoamilenă [128, 129].

Totuși, dezavantajul acestor complecși moleculari constă în faptul că se obține un amestec de alchil-fenoli și alchil-fenil-eteri în raport 2/1, ceea ce face necesară separarea ulterioară.

Alți catalizatori posibili sînt complecși ai BF_3 cu fluoruri ale metalelor din grupa III-a, ambele componente în stare pură și depuse pe un substrat poros (cărbune activ, cocs, fluoruri ale diferitelor metale.) Reacțiile se desfășoară deosebit de energic ; pentru a obține numai derivații monoalchilați este necesar un exces mare de fenol. Se poate afirma că BF_3 este un catalizator mai bun decît complecșii săi moleculari. În prezența sa viteza de alchilare este mai mare și formarea alchil-fenol-eterilor poate fi practic înlăturată. Catalizatorii pe bază de BF_3 se aranjează în următoarea ordine a activității [130] :

$$BF_3 > (C_2H_5)_2O.BF_3 > H_3PO_4.BF_3 > H_2O.BF_3$$

Se remarcă numărul mai mare de lucrări referitoare la cinetica alchilării fenolilor cu izobutilenă, ceea ce se explică prin aplicabilitatea practică a alchil-fenolilor respectivi [45—47, 58, 59, 131—134].

S-a stabilit că acidul fluorhidric este un catalizator eficient în alchilarea fenolului cu izobutilenă în mediu de solvent (tetraclorură de carbon). Reacția, desfășurată în bune condițiuni chiar la temperatura camerei și presiune atmosferică, este influențată de raportul molar HF/fenol (valoarea optimă 2/1) (fig. 4.18) și izobutilenă/fenol (valoare optimă 1/1, fig. 4.19) [45].

Randamentul și compoziția produselor de reacție în cazul utilizării HF la alchilarea fenolului cu diizobutilenă, în mediu de tetraclorură de carbon, este funcție de cantitatea de catalizator. Dependența randamentului în alchilfenoli de temperatură, raport molar fenol/olefină, cantitatea de HF și timpul de reacție este prezentată în figura 4.20.

Din figură reies condițiile optime de alchilare : temperatură de 65°C, raport molar fenol/olefină/HF = (3—4)/1/(5—6) și timp de reacție o oră.

Alchilarea în prezența acidului fluorsulfonic într-un solvent inert, la 20—50°C, se desfășoară cu randamente bune în *p*-*t*-alchilfenol, produsele secundare formîndu-se în cantități neînsemnate.

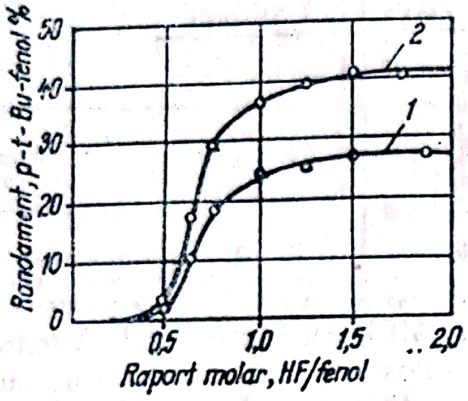


Fig. 4.18. Dependența randamentului în *p-t*-butilfenol de raportul molar HF/fenol, la rapoarte molare izobutilenă/fenol de 0,2/1 (curba *1*) și 0,4/1 (curba *2*).

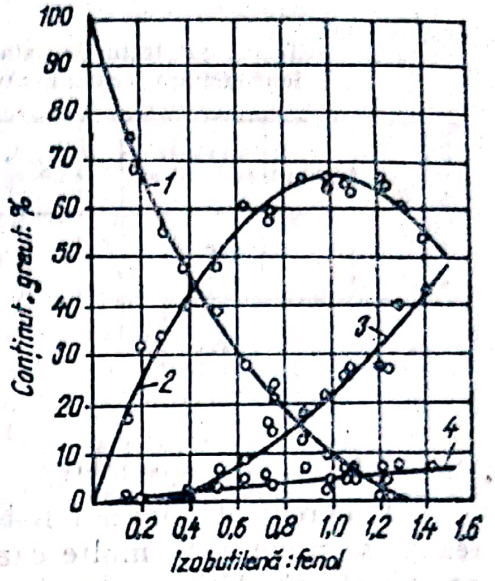


Fig. 4.19. Dependența compoziției alchilatului de raportul molar izobutilenă/fenol :
1 — fenol ; *2* — *p-t*-butilfenol ; *3* — *di-t*-butilfenol ; *4* — alți produși.

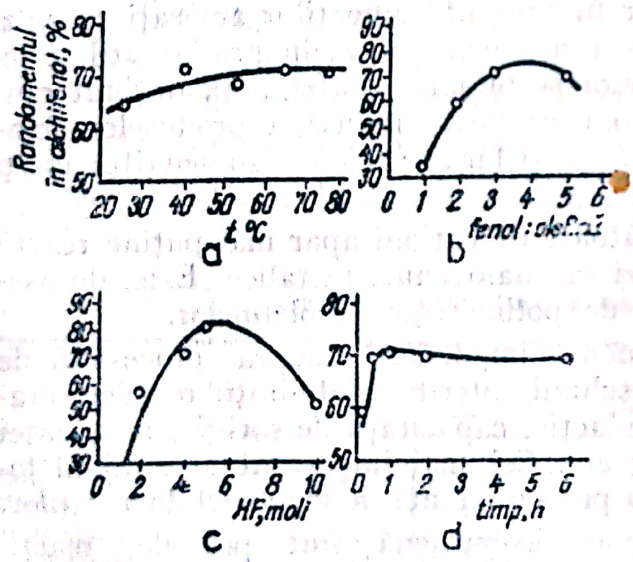


Fig. 4.20. Dependența randamentului în alchilfenoli de temperatură (*a*), raport molar fenol/olefină (*b*), cantitatea de HF (*c*) și timpul de reacție (*d*).

Produsele de alchilare a fenolului în prezența acidului sulfuric sînt, de obicei, amestecuri de mono- și dialchilfenoli. După cum se observă în tabelul 4.35, la temperaturi identice și raport molar fenol/olefină constant, randamentul în dialchilfenol crește cu cantitatea de catalizator [130].

O creștere a raportului fenol-olefină, în condițiile menținerii constante a celorlalți parametri, duce la reducerea randamentului în dialchilfenoli.

Tabelul 4.35.

Efectul cantității de catalizator și raportului molar fenol/diizobutilenă asupra randamentului în octil-fenoli (temperatura = 122°C)

Raport molar fenol/diizobutilenă	H_2SO_4, % greutate față de fenol	Randament, %	
		Monooctilfenoli	Dioctilfenoli
1/1	0,15	36	4
1/1	0,45	60	12
1/1	1,0	65	10
1/1	1,5	78	10
1/1	4,9	35	61
2/1	0,3	84	4
6,7/1	1,0	89	2

Deoarece alchilarea fenolilor în prezența $AlCl_3$ este însoțită de intense reacții secundare, în multe cazuri se preferă folosirea altui catalizator, sau combinații ale $AlCl_3$ cu diferiți acizi : boric, sulfuric sau alcansulfonici, C_2-C_3.

Catalizarea alchilării fenolului cu olefine se mai poate realiza cu cloruri de zinc, fier și staniu, singure sau în prezență de acid clorhidric. Acidul clorhidric reacționează cu olefina formînd derivatul clorurat care reacționează apoi cu fenolul.

Prin utilizarea $SnCl_4$ la alchilarea fenolului cu triizobutilenă și diizoamilenă este posibilă eliminarea reacților secundare.

Efectuarea alchilării fenolilor în prezența silicaților activați cu acizi minerali face posibilă obținerea de randamente mari în produs util și reducerea corespunzătoare a produselor secundare. Astfel, s-au obținut randamente mari în alchilfenoli, cu o rezinificare redusă a produselor, folosind argile activate cu diferiți acizi, cu și fără utilizarea solvenților inerți [135, 136].

La cataliza cu rășini schimbătoare de cationi apar mai puține reacții secundare decît la cataliza cu acizi sau halogenuri metalice. Este, de asemenea, remarcată lipsa reacțiilor de polimerizare a olefinelor.

Natura cationitului are o influență importantă asupra procesului de alchilare datorită capacităților de schimb diferite, stabilității termice, gradului de umflare în amestecul de reacție, capacității de sorbție, rezistenței mecanice, dimensiunii particulelor etc. Cel mai important avantaj al folosirii cationiților este obținerea cu preponderență a monoalchilderivaților.

Întrucît la alchilarea fenolilor cu izobutilenă sînt posibile reacții paralele și consecutive, transferul de masă poate influența atît viteza de reacție cît și selectivitatea procesului. Un studiu sistematic asupra cineticii alchilării unor fenoli (fenoli, *p*-crezol, pirocatehină) cu izobutilenă, în prezența H_2SO_4, a fost efectuat de Gehlawat și Sharma [131]. Autorii au stabilit că, în condițiile experimentale, reacția dintre izobutilena dizolvată și *p*-crezol, respectiv pirocatehină, urmează o cinetică de ordinul doi, în timp ce absorbția izobutilenei în fenol are loc după o cinetică de ordin pseudounu. Rezultatele studiului cinetic sînt prezentate în tabelul 4.36.

Tabelul 4.36.

Cinetica absorbției izobutilenei în fenoli, în reactor cu agitare

Reactantul	Concentrația reactantului, mol/l	Concentrația catalizatorului, mol/l	Temperatura, °C	$R.10^6$, mol/s² cm²		$\frac{R}{[A]k_L}$		$\frac{\sqrt{D_A k[B]}}{k_L}$		$\frac{[B]}{Z[A]}$	Constanta vitezei de reacție $k.10^{-3}$, ml/mol s
				Viteza de agitare, rot/min							
				30	42	30	42	30	42		
Fenol	10,5	0,15	60	1,48	1,80	4,74	3,08	4,63	2,91	13,5	—
p-Crezol	9,2	0,51	70	2,30	2,70	9,1	6,42	9,0	6,33	25,5	0,62
Pirocatehină	9,3	0,30	106	1,67	1,79	24,5	17,9	24,3	17,85	93,0	5,20

R este viteza de absorbție, mol/s.cm², [*A*] — solubilitatea solutului (izobutilenă) în faza lichidă, mol/mol; [*B*] — concentrația fenolului, mol/ml; *kL* — coeficientul de transfer de masă în filmul de lichid, cm/s; *k* — constanta vitezei de reacție de ordinul 2, ml/mol.s; D_A — difuzibilitatea gazului dizolvat în lichid, cm²/s. *Z* — numărul de moli fenol reacționați cu un mol izobutilenă dizolvată.

Pentru estimarea coeficientului de difuzie, D_A, a fost folosită relația Wilke-Chang [137]:

$$D_A\mu/T = 7{,}4 \cdot 10^{-8}(XM)^{0,5}/V_0^{0,6} \qquad (4.56)$$

în care: D_A reprezintă coeficientul de difuzie a gazului dizolvat în lichid, m²/s;

μ—vîscozitatea soluției, cP;
T—temperatura, K;
X—parametru de asociație (considerat 1 pentru fenoli);
M—greutatea moleculară a fenolului;
V_0—volumul molar al izobutilenei la punctul de fierbere.

Solubilitatea izobutilenei este dată în tabelul 4.37.

Tabelul 4.37.

Solubilitatea izobutilenei în fenoli topiți, la 760 mm Hg

Solventul	Solubilitatea, mol/ml.10⁴				
	60°C	80°C	90°C	102°C	106°C
Fenol	3,90	2,75	—	1,70	—
p-Crezol	4,50	3,10	2,30	2,00	—
Pirocatehină	—	—	—	—	1,00
2-*t*-Butilfenol	5,00	—	—	2,00	—
4-*t*-Butilfenol	—	—	—	1,94	—
2-*t*-Butil-*p*-crezol	5,40	3,70	—	—	—
4-*t*-Butilpirocatehină	—	2,10	—	—	1,17
2,6-di-*t*-Butil-*p*-crezol	—	3,90	—	2,75	—
4,6-di-*t*-Butilpirocatehină	—	—	—	—	1,65

Mono-*t*-butil-fenolii formați pot reacționa, la rîndul lor, cu izobutilena, conducînd la derivați dialchilați. În aceleași condiții experimentale, autorii au găsit că reacția izobutilenei cu derivații mono-*t*-butilici are loc conform

unei cinetici de ordinul doi. Valorile constantelor de viteză pentru reacţia de dialchilare, k', sînt cuprinse în tabelul 4.38.

Tabelul 4.38.

Date cinetice ale reacţiilor de alchilare a mono-*t*-butil-fenolilor cu izobutilenă

Fenolul	Concentraţia catalizatorului mol/l	Temperatura de reacţie, °C	Constanta vitezeide reacţie k', ml/mol
4-*t*-Butilfenol	0,15	104	49
2-*t*-Butil-*p*-crezol	0,50	70	40
4-*t*-Butilpirocatehină	0,30	104	56

Investigarea influenţei factorilor de transfer de masă asupra reacţiei a condus la concluzia că viteza de curgere a gazului afectează viteza de reacţie, dar nu şi selectivitatea (fig. 4.21).

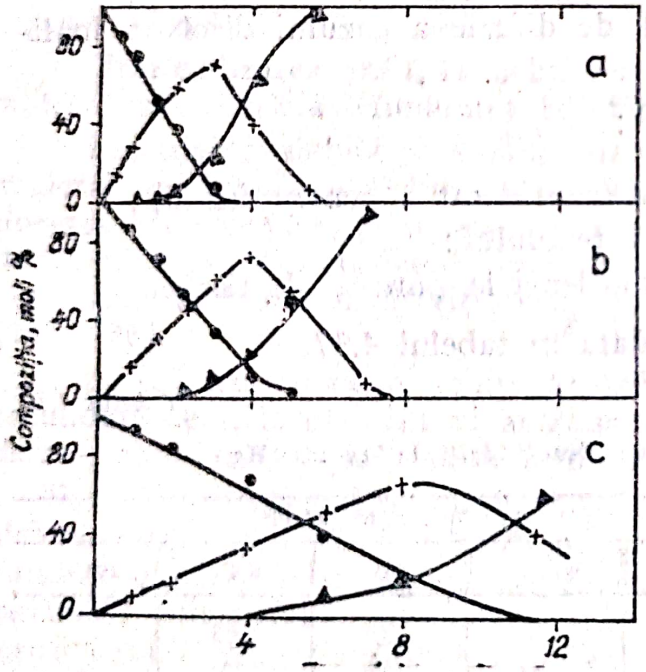


Fig. 4.21. Efectul vitezei de curgere asupra distribuţiei produselor la alchilarea *p*-crezolului cu izobutilenă la 60°C :

Viteza superficială a gazului : *a* — 22 cm/s; *b* — 12 m/s; *c* — 5,3 m/s. ● *p* — crezol ; -×-×-2-*t*-Butil-*p*-crezol ; Δ — 2,6-di-*t*-Butil-*p*-crezol.

Alchilarea fenolului cu izobutilenă, în prezenţă de fenoxid de aluminiu (obţinut „in situ" din fenol şi aluminiu la 150°C) a condus la formarea cu preponderenţă a 2,6-di-*t*-butil-fenolului la raport molar optim fenol/izobutilenă/fenoxid de aluminiu = 1/1,75/0,03 [47]. Creşterea cantităţii de fenoxid de aluminiu conduce la creşterea aciditătii mediului şi la modificarea sensului de acţiune a catalizatorului în favoarea formării 2,4-di- şi 2,4,6-tri-*t*-butil-fenolilor. Dependenţa randamentului în 2,6-di-*t*-butilfenoli de temperatura de reacţie este prezentată în figura 4.22.

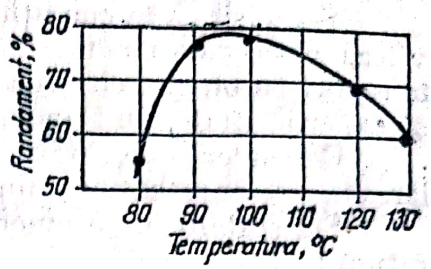


Fig. 4.22. Dependența randamentului în 2,6-di-*t*-butilfenol de temperatura de reacție.

Un studiu comparativ al alchilării fenolului cu olefine superioare, în prezența catalizatorilor acid benzensulfonic, cationit KY-2 (polimer cu grupe sulfonice) și aluminosilicat evidențiază următoarea ordine a eficacității acestora [44, 138]:

acid benzensulfonic > cationit KY-2 > aluminosilicat

În acest caz, fracția de cracare 240—320°C, cu un conținut de aproximativ 70% α-olefine C_{12}—C_{38}, a constituit agentul de alchilare. Caracteristicile fizico-chimice ale fracției folosite au fost:

— densitatea d_4^{20} . . . . . 0,787 g/cm³
— vîscozitate ν_{100} . . . . . 2,06 cSt
— greutate moleculară 205
— indice de iod 102,5

Tabelul 4.39.

Valori ale constantei de viteză pentru reacțiile de alchilare a fenolului cu olefine superioare, în prezența catalizatorului KY-2

Temperatura, °C	Raportul molar fenol/olefină	Constanta de viteză, $k.10^3$ l/mol.min	
		experimentală	calculată
100	1/1	0,95	1,03
111	1/1	1,49	1,48
122	1/1	2,02	2,08
135	1,12/1	3,10	3,06
131	2/1	5,13	—

Tabelul 4.40

Valori ale constantei de viteză pentru reacțiile de alchilare a fenolului cu olefine superioare, în prezența catalizatorului acid benzensulfonic

Temperatura, °C	Raportul molar fenol/olefină	Concentrația catalizatorului în masa de reacție, %	Constanta de viteză, $k.10^3$ l/mol.min	
			experimentală	calculată
100	1/1	5,40	5,70	5,56
100	1,67/1	4,60	5,20	5,56
100	2/1	5,20	5,95	5,56
110	2/1	5,10	6,30	6,34
120	2/1	5,15	7,25	7,15
135	2/1	4,80	8,40	8,39

S-a găsit că în condițiile experimentale (tabelele 4.39 și 4.40) ecuația de viteză urmează o cinetică globală de ordinul 2, ordinele parțiale fiind 1, atît în raport cu olefina cît și cu fenolul. Valorile constantelor de viteză, calculate și experimentale, sînt incluse în tabelele 4.39 și 4.40.

Dependența constantei de viteză de concentrația fenolului pentru alchilarea în prezența cationitului KY-2, la 111°C, este prezentată în figura 4.23.

S-a stabilit, de asemenea, dependența constantei de viteză de temperatură :

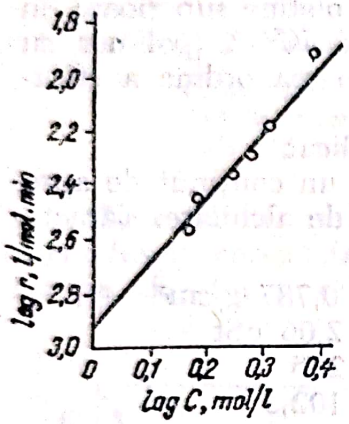


Fig. 4.23. Dependența constantei de viteză de concentrația fenolului, pentru reacția de alchilare a fenolului cu olefine superioare, în prezență de KY-2 (t=111°C).

— pentru acidul benzensulfonic

$$k=0{,}65 \exp(-3{,}5\cdot 10^3/RT); \qquad (4.57)$$

— pentru cationitul KY-2

$$k=3{,}4\cdot 10^2 \exp(-9{,}4\cdot 10^3/RT). \qquad (4.58)$$

Comparînd valorile constantelor de viteză obținute cu acid benzensulfonic ($k=8{,}4\cdot 10^{-3}$ l/mol min), cationit KY-2 ($k=5{,}13\ 10^{-3}$ l/mol min) cu constanta găsită pentru alchilarea în prezență de aluminiosilicat ($k=4{,}6\cdot 10^{-3}$ l/mol min la 220°C) se observă o activitate mai ridicată a acidului benzensulfonic.

Un studiu recent asupra alchilării α-naftolului cu 1-octenă în prezența acidului sulfuric [139] stabilește condițiile optime ale atingerii randamentului maxim în monooctil-α-naftol (68—70%) :

— raport molar α-naftol/1-octenă=2,75—3,5 ;
— temperatură de reacție 120—130°C ;
— raport molar H_2SO_4/1-octenă=0,11—0,13 ;
— durata procesului 3,5—4,5 ore.

În aceste condiții s-a format și dioctil-α-naftol cu randament de 20-22%.

Posibilitatea obținerii, la alchilarea fenolilor cu alcooli, atît a eterilor fenolici cît și a derivaților alchilați în nucleu, ridică problema alegerii catalizatorilor adecvați care să imprime procesului sensul dorit. Mai mult încă, dificultatea introducerii în nucleu a resturilor metil și etil, comparativ cu cele provenite din alcooli superiori secundari sau terțiari, a impus găsirea

unor catalizatori strict specifici, cu selectivitate ridicată. Astfel, *o*-crezolul și 2,6-xilenolul au fost sintetizați prin metilare în prezența oxidului de aluminiu activat, oxizilor de titan și ceriu.

Meta-metilarea nucleului de fenol se conduce în condiții severe de temperatură (450—500°C). Catalizatorii nu sînt specifici. S-au propus oxid de aluminiu activat, amestecuri de oxizi Al_2O_3—MgO (1/1), Al_2O_3—MgO—SiO_2 (2/1/1), acid fosforic pe suport de siliciu, dar selectivitatea obținută a fost relativ scăzută [51].

O conversie a fenolului de 95% în *p*-*t*-butil-fenol se atinge la alchilarea cu alcool *t*-butilic, pe rășini schimbătoare de ioni [140]. *p*-*t*-Butil-fenolul constituie, de asemenea, produsul principal al alchilării cu alcool izobutilic, în prezența de catalizator aluminosilicat activat cu acid clorhidric gazos, în intervalul de temperatură 120—150°C [141].

Unul dintre cei mai eficienți catalizatori pentru alchilarea fenolului cu alcooli este fosfatul de aluminiu. Astfel, Sheffer și colab. [53] au obținut conversii ale fenolului în alchil-fenoli cuprinse între 44 și 66%. În toate alchilările s-au obținut eteri fenolici, monoalchilfenoli, fenoli cu puncte de fierbere superioare și un reziduu. S-a găsit că pentru metilare este optimă o temperatură de 445°C, în timp ce pentru etilare rezultate comparabile se obțin la aproximativ 400°C. Butilarea a fost efectuată la 285°C.

Romadan și Stipniek [142] publică un studiu comparativ al alchilării fenolilor cu alcooli etilic, propilic, izobutilic și izoamilic, în prezență de BF_3, în diferite condiții: presiune atmosferică și presiune ridicată, cu și fără solvent, la diferite temperaturi. Rezultatele experimentale au indicat că randamentele și compoziția alchil-fenolilor depind atît de temperatură cît și de solvent. S-au obținut cu preponderență *p*-alchilfenoli de puritate ridicată (randamente de 70—80% în raport cu fenolul).

La reacțiile conduse sub presiune s-au format amestecuri de alchil-fenoli și alchil-fenil-eteri (tabelul 4.41).

Analiza datelor prezentate în tabelul 4.41 evidențiază rezultatele mai bune obținute la alchilarea sub presiune, în mediu de tetraclorură de carbon. În reacțiile efectuate în mediu de nitrobenzen randamentele au fost considerabil mai scăzute, s-au format produse secundare rășinoase, iar o parte din nitrobenzen a fost el însuși alchilat.

Pentru obținerea *p*-izopropil-fenolului ca produs principal al alchilării fenolului cu alcool izopropilic în prezența catalizatorului aluminosilicat, condițiile optime găsite sînt: temperatură cuprinsă între 210—230°C (fig. 4.24), viteză volumică de 0,2 h^{-1} (fig. 4.25) și raport molar alcool/fenol de 1/2 (fig. 4.26).

Alchilarea *o*-crezolului cu metanol, pe oxid de aluminiu activat, a condus la 2,6-xilenol, cu randament de 70—75% față de *o*-crezolul reacționat la temperaturi de circa 300°C [56]. La temperatură relativ scăzută alchilarea decurge în principal pînă la *o*-metil-anisol (fig. 4.27).

Cu creșterea temperaturii, randamentul acestuia scade în favoarea formării 2,6-xilenolului.

Tabelul 4.41.

Alchilarea fenolului cu alcooli în prezența BF_3

Alcoolul	Solventul	Temperatura de reacție, °C	Timp de reacție, min	Presiunea, at	Randament (%)		Denumirea produsului de bază	Temperatura	
					Alchilfenoli	Eteri		Fierbere	Topire
Etilic	CCl_4	155	180	20	—	18	Fenetol	167	—
n-Propilic	—	167	180	18	21	—	*n*-Izopropilfenol	228	—
n-Propilic	CCl_4	142	160	20	70	20	*n*-Iozpropilfenol	224	61
Izopropilic	—	137	200	15	45	16	*n*-Izopropilfenol	224	61
n-Butilic	CCl_4	172	200	20	43	17	*n*-sec-Butilfenol	230—232	—
n-Butilic	CCl_4	128	180	15	76	16	*n*-sec-Butilfenol	—	—
Izopropilic	CCl_4	134	180	22	68	15	*n*-Izopropilfenol	224	61
Izobutilic	—	170	60	1	32	14	*n*-*t*-Butilfenol	228	98—99
Izobutilic	—	170	120	1	47	16	*n*-*t*-Butilfenol	—	—
Izobutilic	$C_6H_5NO_2$	165	120	1	23	—	Rășini	—	—
Izobutilic	CCl_4	165	120	25	56	20	*n*-*t*-Butilfenol	227—228	98—99
Izoamilic	—	164	60	12	53	18	*n*-*t*-Amilfenol	245—247	93
Izobutilic	CCl_4	120	30	15	71	15	*n*-*t*-Butilfenol	—	—
Izoamilic	CCl_4	135	60	16	78	19	*n*-*t*-Amilfenol	—	—
Izoamilic	$C_6H_5NO_2$	135	60	14	34	—	*n*-*t*-Amilfenol	—	—

Scanned with OKEN Scanner

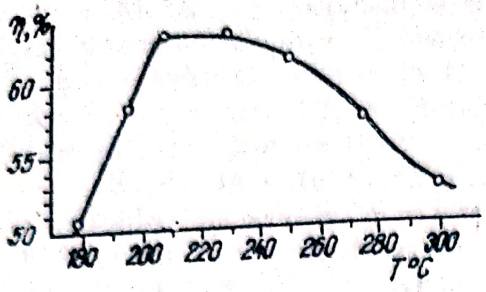


Fig. 4.24. Dependența randamentului în monoizopropil-fenoli de temperatura de reacție; — viteză volumică 0,2 h^{-1}; — raport molar fenol/alcool=6/1.

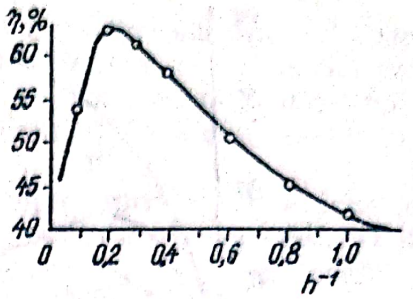


Fig. 4.25. Dependența randamentului în monoizopropil-fenoli de viteza volumică: — raportul molar fenol/alcool=6/1; — temperatura de reacție=210°C.

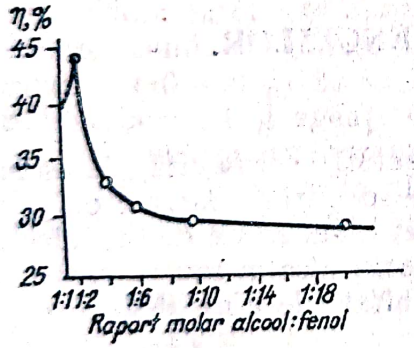


Fig. 4.26. Dependența randamentului în monoizopropil-fenoli de raportul molar alcool/fenol.

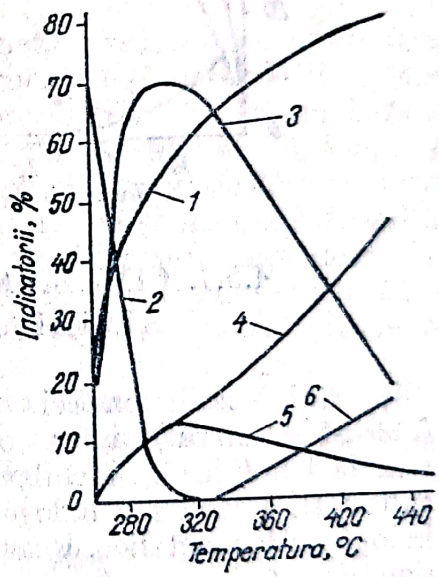


Fig. 4.27. Influența temperaturii asupra conversiei (curba *1*) și randamentului produselor de alchilare, calculat față de o-crezolul reacționat:

2 — o-mttil-anisol; 3 — 2.6 — xilenol; 4 — dimetilfenoli; — trimetilfenoli; 6 — *m*- și *p*-crezoli.

Influența timpului de contact asupra conversiei *o*-crezo lului (curbele *1*) și asupra randamentului în *o*-metil-anisol și 2,6-xilenol (curbele *2* și respectiv, *3*) este ilustrată în figura 4.28.

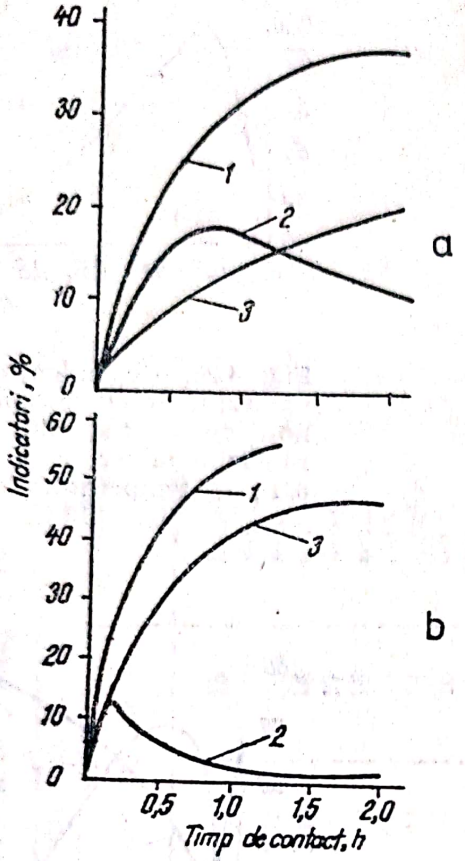


Fig. 4.28. Influența timpului de contact asupra conversiei *o*-crezolului (curbele *1)* și randamentului produselor de alchilare ;

a — la 270°C ; *b* — la 300°C ;
2 — *o*-metil-anisol ; *3* — 2,6-xilenol.

4.5.7. CINETICA ALCHILĂRII FENOLILOR. ALCHILAREA O—C

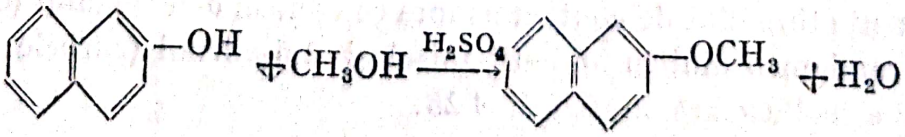
Alchileterii fenolici cu importanță practică deosebită, anisolul (metil-fenil-eterul) și fenetolul (etil-fenil-eterul) se obțin relativ ușor, prin reacția fenolului cu alchilsulfați (sulfat de dimetil, sulfat de dietil), alchilsulfonați, alcooli sau halogenuri de alchil, în mediu alcalin sau în prezența halogenurilor metalice. Reacția de metilare cu sulfat de dimetil decurge în două faze :

$$ArONa + CH_3OSO_2OCH_3 \rightarrow ArOCH_3 + CH_3OSO_2ONa$$

$$ArONa + CH_3OSO_2ONa \rightarrow ArOCH_3 + Na_2SO_4$$

Prima fază se desfășoară mai ușor sub 100°C ; pentru faza a doua sînt necesare condiții mai energice (temperaturi peste 100°C).

Naftolii se alchilează mai ușor decît fenolii, fiind suficientă încălzirea cu alcool, în prezență de acid sulfuric sau alumină. De exemplu, alchilarea β-naftolului cu alcool metilic conduce la naftil-metil-eter (nerolin), substanță cu proprietăți odorante utilizată în cosmetică :



Alchilarea fenolului și fenolilor substituiți cu esteri sulfonici decurge cu viteze ce depind de natura substituentului. Pentru astfel de sisteme vitezele relative găsite de Ogata și Ishikawa [143] au fost următoarele: fenol 1,0; *p*-crezol 1,58; β-naftol 1,46; acid salicilic 0,3; *p*-clorfenol 0,16; *o*-crezol mai mic de 0,12.

Studii recente urmăresc stabilirea condițiilor optime de *o*-alchilare a fenolilor cu alcooli. S-a obținut astfel metil-fenil-eter, cu randament de 93%, prin alchilarea fenolului cu alcool metilic, la 250—400°C, în prezență de H_3BO_3—H_3PO_4 și H_3BO_3—H_3PO_4—$Al(OH)_3$ [144].

S-au alchilat dihidroxibenzeni cu alcooli inferiori în fază gazoasă, în prezență de BPO_4, pe catalizatori aluminofosforici [145].

Alberola ș.a. [146] au studiat alchilarea fenolului cu alcooli în prezență de fosfați de aluminiu. Studiul comportării fenolului față de cationii $C_4H_9^+$ obținuți prin iradierea $C(CH_3)_4$ cu raze γ a evidențiat faptul că în condiții de presiune ridicată, în prezența NH_3, se formează preponderent derivatul *o*-alchilat (raport 8/1 față de derivatul alchilat în nucleu). La presiune scăzută (20 torr) predomină în raport de 4/1 derivatul alchilat în nucleu [147].

Manabe și Hiyama [148] au studiat cinetica reacției de obținere a eterilor fenolici prin reacția dintre *p*-nitroclorbenzen și alcool etilic și metilic, în prezență de hidroxid de sodiu sau potasiu. Rezultatele au indicat o cinetică de ordinul 2 în raport cu concentrația *p*-nitroclorbenzenului și ionului de sodiu sau potasiu. Același ordin de reacție a fost găsit de Simonetta și Favini [149] pentru reacția dintre clor-nitronaftalină și alcoolați de sodiu.

Dificultatea obținerii eterilor *t*-alchil ai fenolilor prin metodele discutate a condus la găsirea altor căi de O-alchilare. Astfel, randamente relativ ridicate (40—50%) în alchilfenileteri s-au obținut prin reacția dintre *t*-butilperbenzoat și agenți Grignard [150, 151].

Gurvici și colaboratorii [68] au obținut randamente de peste 60% în *t*-butil-fenileteri, prin alchilarea fenolului și *p*-crezolului cu izobutilenă, în mediu de eter etilic, în prezența H_2SO_4 (fig. 4.29 și 4.30).

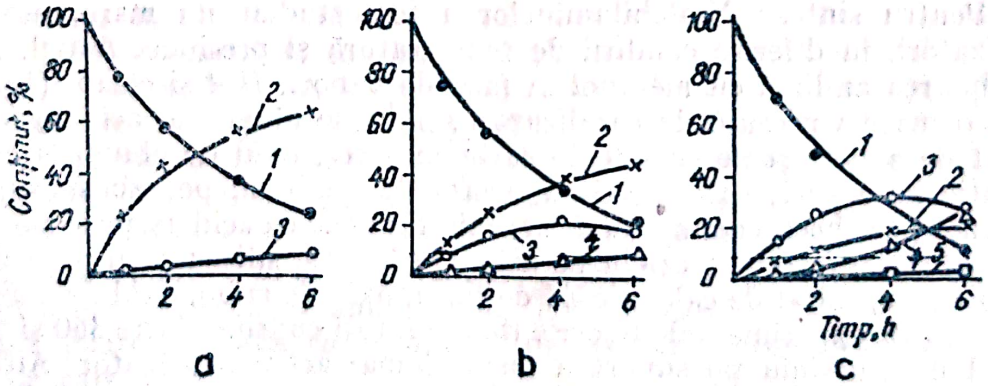


Fig. 4.29. Curbele cinetice pentru alchilarea fenolului cu izobutilenă la diferite temperaturi:
a — la 15°C; *b* — la 25°C; *c* — la 50°C;
1 — fenol; *2* — *t*-butil-fenil-eter; *3* — mono-*t*-butil fenoli, *4* — di-*t*-butil-fenoli; *5* — tri-*t*-butil-fenol.

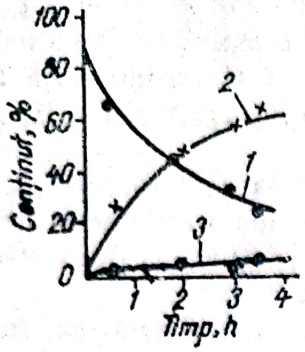


Fig. 4.30. Curbele cinetice pentru alchilarea *p*-crezolului cu izobutilenă, la temperaturi de 10—12°C:
1 — *p*-crezol; 2 — eter *t*-butilic al *p*-crezolului;
3 — 2-*t*-butil-*p*-crezol.

Din figura 4.29 se observă că la 15°C conținutul în masa de reacție a eterului *t*-butilic al fenolului atinge 63%, după 6 ore, la o conversie a fenolului de 75%. Randamentul eterului este de 71—73% din cel teoretic, calculat în raport cu fenolul introdus. Ridicarea temperaturii are ca efect scăderea randamentului în eter și creșterea randamentului în *t*-butil-fenol; la 25°C se formează și derivatul dialchilat, iar la 50°C cel trialchilat.

Scăderea randamentului în eter cu creșterea temperaturii se explică prin corelația diferită între temperatură și vitezele reacțiilor de O- și C-alchilare și prin rearanjarea *t*-butil-fenil-eterului la *t*-butil-fenoli. Aceasta din urmă este favorizată de creșterea temperaturii.

Rezultate similare au fost obținute și la alchilarea *o*- și *p*-crezolului.

4.5.8. CINETICA ALCHILĂRII AMINELOR AROMATICE. ALCHILAREA N—C

Principalii agenți de alchilare ai aminelor aromatice sînt alcoolii. În funcție de condițiile de lucru se obțin derivații N-mono- sau -dialchilați, evitîndu-se pe cît posibil condițiile ce favorizează alchilarea în nucleu.

Pentru sinteza N-alchilaminelor a fost studiat un mare număr de catalizatori, în diferite condiții de temperatură și presiune. Astfel, pentru N-alchilarea anilinei cu metanol în fază de vapori, Hill și colab. [152] testează o mare varietate de catalizatori: oxid de aluminiu, acid fosforic pe suport de azbest și pe suport de cărbune activ, oxid de aluminiu cu oxid tungstic pe azbest, oxid de titan, fosfat de aluminiu pe azbest, sulfat de aluminiu pe azbest, caolin pe azbest, oxid tungstic cu acid fosforic pe azbest oxid tungstic, fosfat de calciu pe azbest, silicagel, silicagel cu oxid de fier, oxid de zinc, sulfat de calciu, oxid de toriu, oxid de crom, oxid de magneziu. În condițiile experimentale folosite (temperaturi cuprinse între 360 și 500°C), oxidul de aluminiu pe suport a fost cel mai activ catalizator. Alți oxizi metalici, sărurile de aluminiu și acidul fosforic au prezentat activitate catalitică mai redusă și, în plus, au favorizat alchilarea în nucleu.

În condițiile optime găsite s-au obținut conversii de aproximativ 90% în N, N-dialchilamine, atît la alchilarea anilinei, cît și a *o*- și *p*-to-

luidinei. Aceiași autori au stabilit că alchilarea la azot cu alcooli superiori este mai dificilă și apare cu mai mare ușurință rearanjarea la produși alchilați în nucleu [153].

Bhattacharyya și Nandi au studiat efectul catalizatorilor acizi (acid clorhidric, acid bromhidric, acid iodhidric, acid sulfuric, acid fosforic) în sinteza dimetilanilinei [65], dietilanilinei [63], dipropilanilinei [154] și dibutilanilinei [155].

Deși alumina a dat rezultate satisfăcătoare la monoetilarea anilinei, Heinemann și colab. [156] afirmă că bauxita cu diferite proporții de Fe_2O_3 conduce la randamente superioare, fapt confirmat și de studiile lui Goyal și Doraiswamy [157] care au folosit bauxită de India cu 6,2% oxid de fier. S-a mai studiat, de asemenea, etilarea anilinei în prezență de acid sulfuric [158] și diferite amestecuri pe bază de Al_2O_3 [64].

Prin refluxarea aminelor aromatice cu alcooli, în prezență de Ni Raney au fost obținute randamente de aproximativ 83% în N-etilanilină [159] și de peste 90% în N-alchilderivați ai *p*-anisidinei și *p*-fenetidinei [6.].

.Ca agenți de alchilare ai aminelor se mai pot folosi halogenurile de alchil sau de aril. Astfel, clorura de izopropil conduce la N-izopropilanilină, în timp ce cu clorură de butil se obține un amestec de derivați mono- și dialchilați. Halogenurile de alchil cu catenă lungă formează produși monoalchilați. Folosirea halogenurilor de alchil drept agenți de alchilare prezintă importanță pentru introducerea acelor alchili ai căror derivați halogenați sînt mai accesibili decît alcoolii corespunzători. În afară de aceasta, alchilarea cu alcooli devine tot mai dificilă pe măsura creșterii catenei hidrocarbonate.

Halogenurile de aril conduc la N-arilderivați. Cu dihalogenuri de alchil apare uneori închiderea de ciclu [3].

O altă metodă de alchilare a aminelor aromatice o constituie alchilarea cu aldehide și cetone, în prezență de hidrogen și diverși catalizatori: nichel, platină, paladiu, oxizi de cupru, crom și bariu [61, 160—162].

N-Alchilarea aminelor aromatice se realizează și cu esteri ai acizilor fosforic [163], sulfuric și *p*-toluensulfonic [67].

Studiul cinetic al alchilării anilinei cu *alcool metilic* în prezența acidului sulfuric [164] a condus la concluzia că în condițiile experimentale variația în timp a compoziției amestecului de reacție (fig. 4.31) corespunde unei cinetici de ordinul 1 pentru ambele reacții consecutive, de mono- și dimetilare, adică viteza de reacție a primei etape este direct proporțională cu concentrația anilinei, iar viteza celei de-a doua etape cu concentrația metilanilinei, constantele de viteză ale celor două reacții fiind egale.

Se presupune că în această reacție rolul catalitic îl au ionii de hidrogen formați prin interacțiunea amină-acid. Prin urmare, fracția de amină neutralizată poate fi luată ca o mărime de corelație viteză de reacție-cantitatea de catalizator.

S-a găsit că variația constantei de viteză cu concentrația catalizatorului este reprezentată suficient de exact de o ecuație de forma:

$$k = k_0 z(1 - 0{,}5\ z) \qquad (4.59)$$

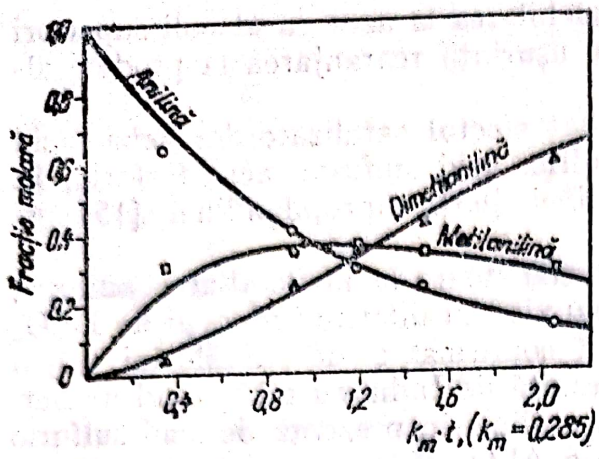


Fig. 4.31. Variația compoziției amestecului de reacție în timp la metilarea anilinei.

în care : k_0 este constanta de viteză independentă de concentrația catalizatorului, egală cu 2,81 (fig. 4.32) ;

z—fracția de amină existentă ca sulfat (echivalenți acid sulfuric pe mol de amină) (tabelul 4.42).

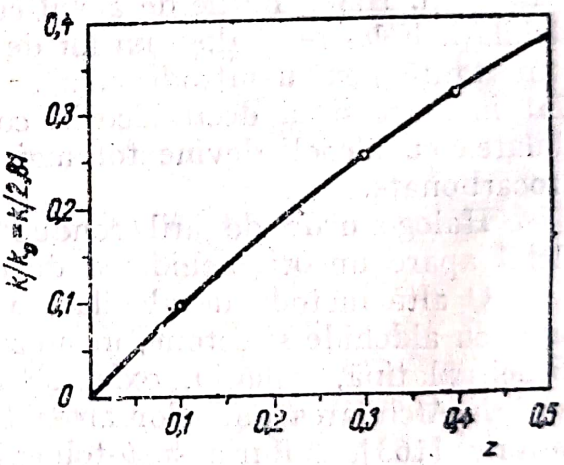


Fig. 4.32. Efectul concentrației catalizatorului asupra vitezei reacției de metilare a anilinei.

Tabelul 4.42.

Efectul concentrației catalizatorului în reacția de metilare a anilinei

Durata, h	Conversia, fracție molară	k, h^{-1}	z	z(1-0,5 z)	$k/k_0 = k/2,85$*)
4,20	0,580	0,271	0,10	0,095	0,096
1,70	0,704	0,716	0,30	0,255	0,255
1,20	0,659	0,896	0,40	0,320	0,319
12,3	0,004	0,000	0,00	0,000	0,000

*) k_0 = constanta vitezei de reacție, independentă de catalizator

Investigarea efectului temperaturii a evidențiat faptul că în jur de 230°C apar în principal două reacții secundare : rearanjarea la produși

alchilați în nucleu (dimetil-*p*-toluidină) și oxidarea la derivați de formaldehidă (*p*, *p*'-tetrametildiamino-difenilmetan). S-a găsit că variația constantei de viteză cu temperatura este descrisă exact de ecuația:

$$k_0 = 6{,}0 \cdot 10^{11} e^{-\frac{12{,}106}{T}} \qquad (4.60)$$

Deci, energia de activare a reacției de obținere a dimetilanilinei este de aproximativ 12 kcal/mol. În figura 4,33 este prezentat efectul temperaturii asupra vitezei de reacție. Din figură se observă că o creștere a temperaturii de aproximativ 13°C dublează viteza de reacție.

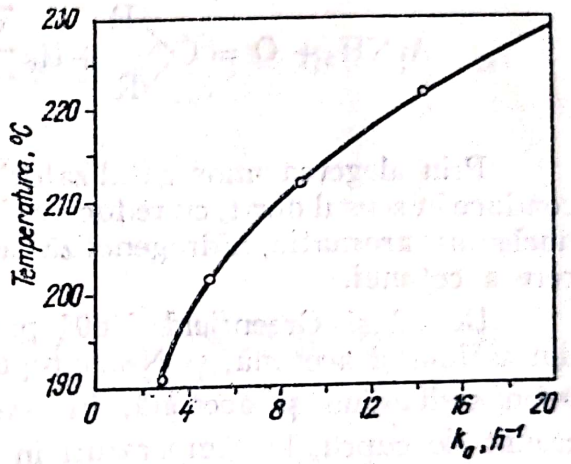


Fig. 4.33. Efectul temperaturii asupra vitezei de metilare a anilinei.

Tot pentru reacția de dimetilare a anilinei cu alcool metilic, în prezența catalizatorilor acizi (acid sulfuric și acid clorhidric), Bhattacharyya și Nandi [65] stabilesc valoarea maximă a conversiei anilinei în dimetilanilină (73—76%), la 225°C și raport molar optim anilină/metanol de 1/3. Variația cantității de catalizator acid a relevat importanța acesteia pentru obținerea conversiei maxime în produs dorit. Astfel, cea mai bună conversie în dimetilanilină (79%) s-a înregistrat la un raport molar anilină/acid sulfuric de 1/0,1140. Sub acest raport molar randamentul în dimetilanilină a scăzut, formîndu-se, în plus, mici cantități de gudroane. Conversia maximă a anilinei la metilanilină (41%) a fost obținută la un raport molar anilină/acid sulfuric de 1/0,0570. Aceeași tendință a rezultatelor a fost observată în prezența acidului clorhidric.

În ceea ce privește efectul presiunii, calculul termodinamic a indicat o valoare optimă de 40 at, care poate fi asigurată chiar de presiunea totală a amestecului anilină-metanol la raport molar 1/3, la 225°C. Totuși, în aceste condiții conversia maximă a fost atinsă la presiunea de aproximativ 48 at, realizată prin admisie de azot. Creșterea presiunii peste această valoare nu s-a dovedit favorabilă creșterii conversiei.

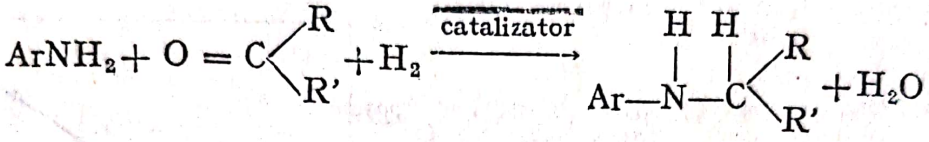
Valori similare ale parametrilor optimi au fost obținute și în cazul etilării anilinei, în prezența acizilor sulfuric sau clorhidric [63]: temperatură 245°C, presiune 46 at, raport molar anilină/alcool 1/3, raport molar anilină/acid sulfuric 1/0,114, raport molar anilină/acid clorhidric 1/0,305.

Scanned with OKEN Scanner

În aceste condiţii, s-au obţinut conversii în dietilanilină de aproximativ 60% (în prezenţa acidului sulfuric) şi 66% (în prezenţa acidului clorhidric).

Goyal şi Doraiswamy [157] publică un studiu detaliat asupra cineticii etilării anilinei cu *alcool etilic*, în prezenţă de bauxită, şi dezvoltă un model cinetic al procesului, bazat pe modelul Hougen-Watson. Autorii stabilesc treptele determinante de viteză, cu considerarea rezistenţelor la reacţia chimică şi la difuzie. Datele experimentale numeroase, prezentate în grafice şi tabele sînt, însă, controversate [165].

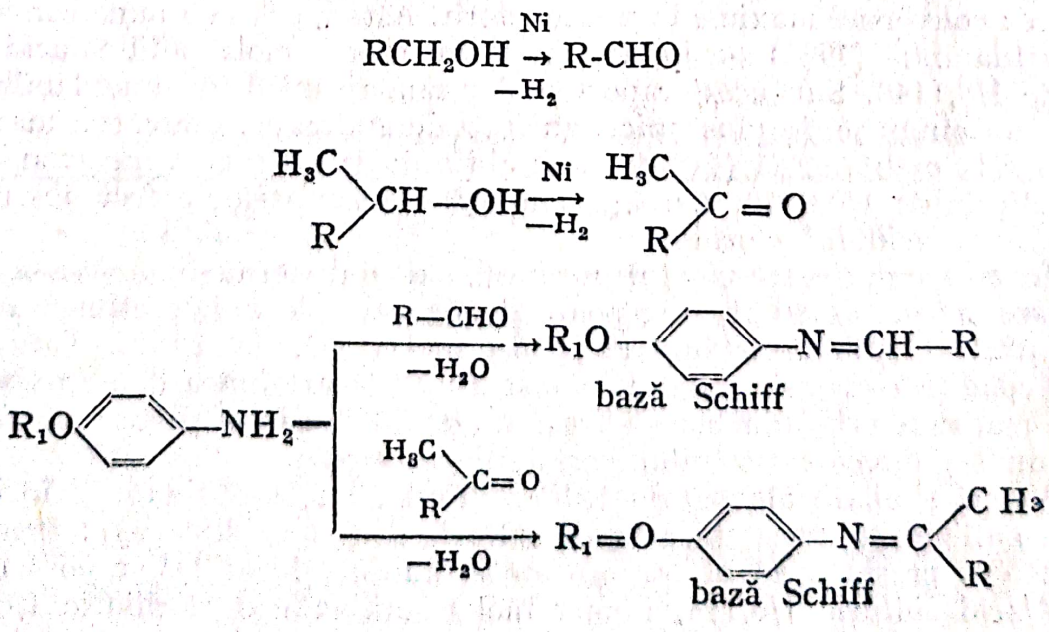
Alchilarea reductivă a aminelor aromatice cu compuşi carbonilici, în prezenţă de hidrogen, are loc conform următoarei ecuaţii chimice :



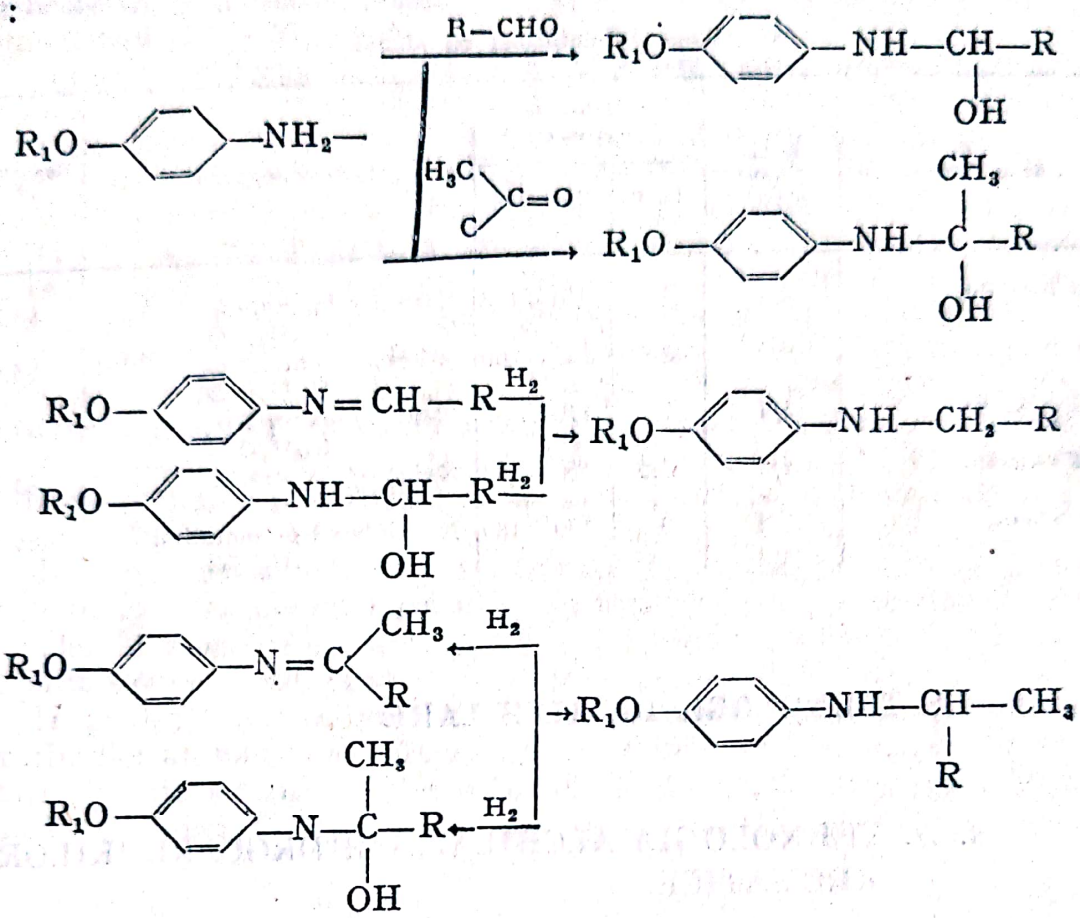
Prin alegerea unor catalizatori cu bună selectivitate reacţia se poate conduce în sensul dorit, cu reducerea la minimum a reacţiilor de hidrogenare a nucleului aromatic, hidrogenoliză a legăturilor carbon-hidrogen şi reducere a cetonei.

Dovell şi Greenfield [160] prepară în acest fel N-izopropil-anilină, din anilină şi acetonă, şi N-izopropil-N'-fenil-*p*-fenilendiamină din N-fenil-*p*-fenilendiamină şi acetonă, în prezenţa unor catalizatori pe bază de cromit de cupru, la temperaturi în jur de 160°C şi presiuni de 400—500 p.s.i.g. Autorii evidenţiază efectul favorabil al reducerii presiunii asupra selectivităţii.

Skripko [61] propune folosirea alcoolilor alifatici superiori sau cicloalifatici pentru alchilarea reductivă în prezenţa nichelului Raney. Se presupune următoarea schemă de reacţie :



sau :



Rezultatele obținute la alchilarea reductivă a *p*-anisidinei și *p*-fenetidinei sînt prezentate în tabelele 4.43 și 4.44.

Tabelul 4.43.

Alchilarea *p*-anisidinei cu alcooli

Agentul de alchilare	Raportul molar alcool/amină	Condițiile de alchilare		Produsul de reacție	Randamentul, %
		Timp h	Temperatura, °C		
Alcool *n*-amilic	4/1	1,5	110 - 135	N-amil-*p*-anisidină $C_{12}H_{19}NO$	98,3
Alcool *n*-hexilic	4/1	1	130 — 135	N-hexil-*p*-anisidină $C_{13}H_{21}NO$	98,7
Alcool *n*-heptilic	4/1	1	157 — 180	N-heptil-*p*-anisidină $C_{14}H_{23}NO$	98,8
Alcool *n*-octilic	3/1	1,5	160 — 180	N-octil-*p*-anisidină $C_{15}H_{25}NO$	97,5
Alcool sec-octilic	4/1	2,5	154 — 180	N-sec-octil-*p*-anisidină, $C_{15}H_{25}NO$	74,6
Alcool *n*-decilic	4/1	1,5	170 — 212	N-decil-*p*-anisidină $C_{17}H_{29}NO$	97,8
Ciclohexanol	4/1	2,5	160 — 165	N-ciclohexil-*p*-anisidină $C_{13}H_{19}NO$	91,5

Tabelul 4.44.

Alchilarea *p*-fenetidinei cu alcooli

Agentul de alchilare	Raportul molar alcool/amină	Condițiile de alchilare		Produs de reacție	Randamentul, %
		Timp h	Temperatură, °C		
Alcool *n*-amilic	4/1	2,5	130—138	N-amil-*p*-fenetidină $C_{13}H_{21}NO$	94,7
Alcool *n*-hexilic	4/1	2	135—160	N-hexil-*p*-fenetidină $C_{14}H_{23}NO$	96,0
Alcool *n*-octilic	3/1	2	150—185	N-octil-*p*-fenetidină $C_{16}H_{27}NO$	97,8
Alcool *n*-decilic	4/1	1,5	150—193	N-decil-*p*-fenetidină $C_{18}H_{31}NO$	85,3
Ciclohexanol	3/1	3	170—180	N-ciclohexil-*p*-fenetidină $C_{14}H_{21}NO$	89,5

4.6. TEHNOLOGII DE ALCHILARE

4.6.1. TEHNOLOGIA ALCHILĂRII HIDROCARBURILOR AROMATICE

În tehnologia alchilării hidrocarburilor aromatice cu olefine, în scopul obținerii unui anumit produs se folosesc fracții gazoase care conțin în principal olefina respectivă. Prezența altor hidrocarburi, ca de exemplu propilenă în fracția etilenă-etan, sau etilenă, butilenă și divinil în fracția propilenă-propan, conduce la un consum mărit de compus aromatic. Divinilul poate polimeriza în prezența clorurii de aluminiu formînd o rășină care prinde catalizatorul și împiedică buna desfășurare a reacției.

Întrucît eventualele cantități de apă existente în sistem reacționează cu clorura de aluminiu formînd hidroxid de aluminiu și acid clorhidric, se impune o uscare cît mai bună a materiei prime (conținutul maxim admis în benzen, de exemplu, este de 0,003%). Acidul clorhidric astfel format corodează puternic aparatura, iar hidroxidul de aluminiu diminuează acțiunea catalitică a clorurii de aluminiu, mărind astfel consumul de catalizator. Uscarea benzenului se realizează prin distilare azeotropă urmată de trecere peste hidroxid de sodiu sau clorură de calciu.

De asemenea, se impune absența mercaptanilor și hidrogenului sulfurat din olefine, care dezactivează clorura de aluminiu formînd cu aceasta sulfuri, mercaptide sau complecși. În acest scop, olefinele se purifică prin absorbția impurităților în monoetanolamină. Această operație se poate combina cu uscarea gazului cu dietilenglicol, în care caz amestecul de

Scanned with OKEN Scanner

purificare are următoarea compoziție : 10—20% monoetanolamină, 70—75% dietilenglicol și 5—20% apă.

Prezența oxigenului în gazele de alchilare poate conduce la formarea fenolului, care dezactivează catalizatorul prin formare de complecși și produse rășinoase. Fenomene de dezactivare a catalizatorului prin complexare sînt provocate și de benzaldehida formată secundar în proces, în cazul prezenței oxidului de carbon în olefine. În compoziția amestecului de alimentare se mai poate detecta prezența azotului, hidrogenului, metanului și hidrocarburilor parafinice care influențează defavorabil procesul numai sub aspectul pierderilor de hidrocarbură aromatică prin antrenare.

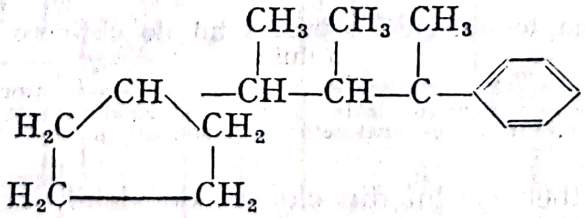
În general, alchilarea benzenului cu olefine în prezența $AlCl_3$, în fază lichidă, are loc la temperaturi mai scăzute, iar presiunea nu influențează considerabil procesul. În cazul altor catalizatori, temperaturile și presiunile sînt mult mai ridicate. Astfel, Kutz și colaboratorii [166] au studiat alchilarea benzenului cu etilenă la 60 at și 275°C, pe acid ortofosforic, silicagel și $FePO_4$.

În cazul alchilării benzenului în fază de vapori, pe catalizatori solizi, dispare necesitatea neutralizării produșilor de reacție și a purificării apelor reziduale. În afară de aceasta, condițiile de puritate a fracției olefinice sînt mai puțin severe, fiind posibilă utilizarea olefinei din gazele de cracare.

În prezenta lucrare nu vor fi descrise tehnologiile de alchilare a hidrocarburilor aromatice cu olefine inferioare, întrucît acestea au fost tratate detaliat de autorii români Velea și Mihail [1], Suciu și colab. [167], Drimuș, Spiliadis și Stoica [168].

4.6.1.1. Tehnologia obținerii keril-benzenului

Keril-benzenul este un alchilbenzen cu catenă laterală alifatică ramificată, de 12 atomi de carbon, cu următoarea structură :



Procesul își găsește aplicație ca materie primă pentru producția de detergenți.

În prezent, în industrie se aplică două metode pentru obținerea acestuia :

I. Prima metodă constă în clorurarea fracțiunilor de petrol cu interval de distilare 220—250°C și alchilarea ulterioară a benzenului cu clorura obținută. Această fracțiune, denumită *keril*, are o greutate moleculară medie care corespunde hidrocarburii $C_{12}H_{26}$ sau $C_{13}H_{28}$. Ea este supusă purificării cu ajutorul oleumului sau prin extragere cu trioxid

de sulf. Clorurarea se desfășoară pînă la un conținut în clor de 21%, în proces termic sau catalitic:

$$RH + Cl_2 \rightarrow RCl + HCl$$

A doua fază a procesului constă în alchilarea benzenului la temperaturi cuprinse între 40—75°C, în prezența clorurii de aluminiu anhidre.

Pentru a preveni formarea polialchilbenzenilor se utilizează benzen în exces. Acidul clorhidric format se captează în apă.

Amestecul de reacție este separat de produsele secundare rășinoase și de depunerile de catalizator și neutralizat apoi cu hidroxid de sodiu. Excesul din amestecul de reacție purificat este distilat la presiune atmosferică și recirculat. Reziduul este separat în trei fracții prin distilare la vid. Capul de distilare, format din parafinele nereacționate, este recirculat la clorurare. Fracția secundară este formată din kerilbenzen pur, iar ultima fracție, constituită din produși alcbilați superiori, este folosită la fabricarea lubrifianților (fig. 4.34).

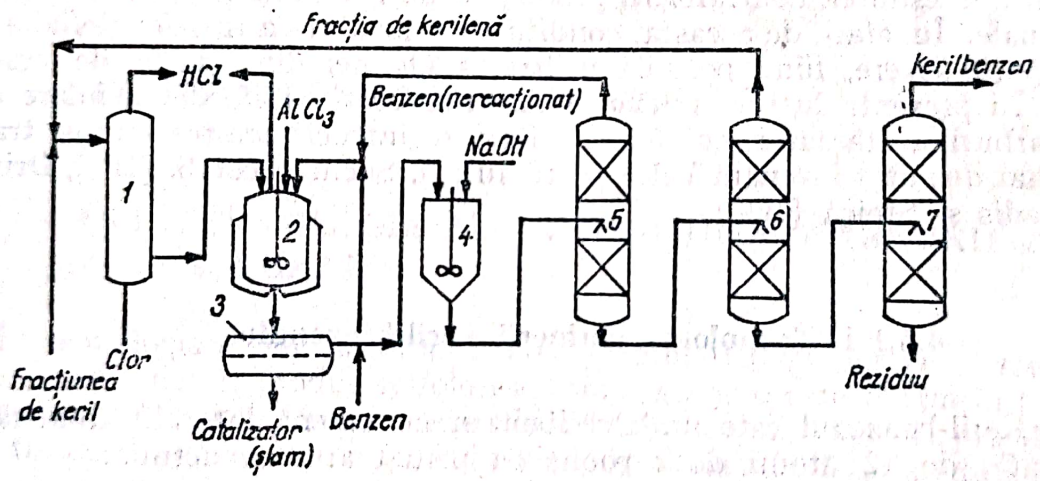


Fig. 4.34. Schema tehnologică a procesului de obținere a keril-benzenului:

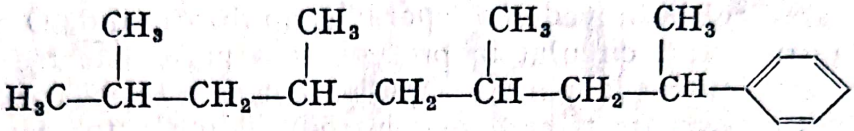
1 — coloană de clorurare; *2* — reactor de alchilare; *3* — separator pentru catalizator; *4* — vas neutralizare; *5, 6, 7* — coloane de distilare pentru separarea benzenului, *n*-parafinelor și respectiv, a keril-benzenului.

Obținerea kerilbenzenului din clorură de alchil, conform procedeului de mai sus, prezintă, însă, unele dezavantaje. Astfel, se consumă mari cantități de clor, rezultînd mari cantități de acid clorhidric. Randamentul în produs finit este sub 50%. Procesul necesită mari cantități de energie electrică pentru recircularea benzenului. Purificarea fracțiunii de keril în vederea eliminării hidrocarburilor aromatice și olefinelor este un proces scump. De asemenea, este dificilă obținerea unor fracțiuni cu o componență precisă, ceea ce are ca rezultat obținerea unui produs neomogen [169].

II. Dezavantajele de mai sus sînt evitate prin folosirea olefinelor ca agenți de alchilare. În acest scop se utilizează fracțiunea propan-propilenă din care, prin oligomerizare în prezența acidului fosforic, se obține

tetramerul propilenei (*n*-dodecenul). Procesul de oligomerizare se poate desfăşura în fază lichidă sau gazoasă. Produsele de reacţie sînt supuse purificării prin rectificare. Prima fracţiune (55—165°C) conţine dimerii şi trimerii propilenei. Fracţiunea următoare (170—232°C) se compune din hidrocarburi C_9—C_{15}. Întrucît greutatea moleculară medie a acestei fracţii corespunde dodecilului (C_{12}), se numeşte *fracţie dodecilică* sau *tetramerul propilenei.*

Alchilarea benzenului cu ajutorul tetramerului propilenei conduce la dodecilbenzen cu structura :



Acest proces poate fi condus în prezenţa diferiţilor catalizatori : $AlCl_3$, HF, H_2SO_4. Dintre aceştia, mai avantajos pare a fi acidul fluorhidric, datorită uşurinţei de separare prin distilare şi randamentului mai ridicat în dodecilbenzen (80% comparativ cu 75% în cazul folosirii acidului sulfuric.) Se impun, însă, măsuri speciale de protecţia muncii.

4.6.1.2. Tehnologia obţinerii izopropil-clorbenzenilor

Alchilarea clorbenzenului cu propilenă se poate conduce în prezenţa diferiţilor catalizatori de alchilare specifici. În figura 4.35 este prezentată

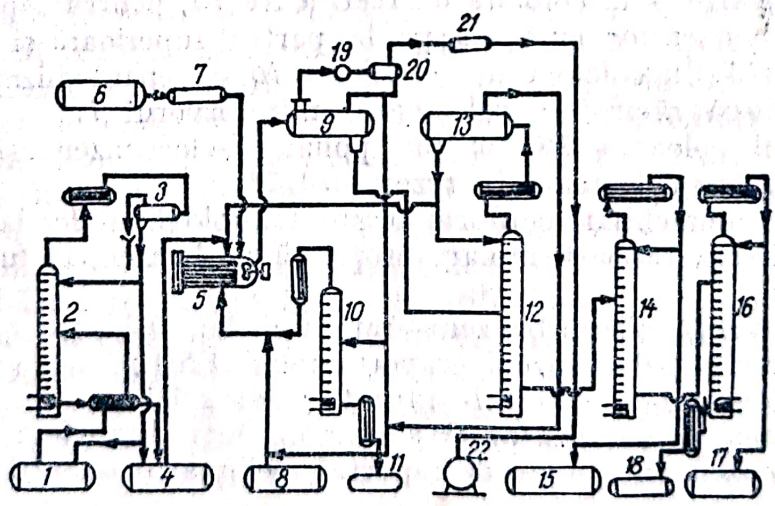


Fig. 4.35. Schema tehnologică a procesului de obţinere a izopropil-clorbenzenilor :

1 — rezervor clorbenzen ; *2* — coloană uscare azeotropă ; *3, 9, 13. 20* — separatoare ; *4* — rezervor clorbenzen uscat ; *5* — reactor ; *6* — rezervor propilenă ; *7* — uscător ; *8* — rezervor acid fluorhidric ; *10* — coloană de regenerare ; *11* — rezervor acid fluorhidric rezidual ; *12, 14. 16* — coloane de rectificare ; *15* — rezervor monoizopropilclorbenzeni ; *17* — rezervor diizopropilclorbenzeni ; *18* — rezervor diizopropiclorbenzeni ; *19* — răcitor ; *21* — aparat pentru purificare propan ; *22* — gazometru.

schema tehnologică a procesului de obținere a izopropil-clorbenzenilor, din clorbenzen și propilenă, în prezență de acid fluorhidric [38].

Din rezervorul *1*, clorbenzenul este trecut la uscare azeotropă în coloana *2*. Vaporii amestecului azeotrop, prin schimbătorul de căldură, trec în separatorul *3*. Clorbenzenul uscat este colectat în rezervorul *4*, de unde este trimis în reactorul de alchilare *5*, prevăzut cu agitator și răcire cu apă. Din rezervorul *6*, prin uscătorul *7*, se admite propilena în reactor. Catalizatorul, acidul fluorhidric, se aduce din rezervorul *8*.

Amestecul de reacție din reactor este trimis, după terminarea reacției, la separatorul *9*, în vederea separării catalizatorului. O parte din acidul fluorhidric este recirculat în proces, iar o parte este trimis la coloana de regenerare *10*. Pe la partea superioară a acestei coloane se obține acid fluorhidric concentrat, care se reintroduce în reactor, iar pe la partea inferioară acidul fluorhidric rezidual, care se colectează în rezervorul *11*.

Prin intermediul decantorului *9* se separă hidrocarburile gazoase nereacționate. Pentru captarea vaporilor de acid fluorhidric antrenați, amestecul gazos se răcește în răcitorul *19* cu propilenă lichidă. Acidul fluorhidric condensat este separat, în separatorul *20*, de gazele nereacționate, constituite în principal din propan, și se recirculă în proces, iar propanul, după purificare în *21*, se colectează în gazometrul *22*.

Din separatorul *9*, stratul de hidrocarbură este trecut în coloana de rectificare *12*, în vederea separării produselor de reacție de acidul fluorhidric solvit și de clorbenzenul nereacționat. Acidul fluorhidric și clorbenzenul, după separare în separatorul *13*, se reintroduc în reactor. Reziduul din blazul *12* este trimis la coloana de rectificare *14*, pentru separarea monoizopropil-clorbenzenilor care ies pe la partea superioară și se colectează în rezervorul *15*. În coloana de rectificare *16* se separă diizopropilclorbenzenii, care, după răcire, se colectează în rezervorul *17*.

Reziduul coloanei *16* conține polialchil-clorbenzeni și polimeri ai propilenei care se colectează în rezervorul *11*.

Procesul de alchilare conform acestei tehnologii are loc la temperatura de 20°C și diferite rapoarte molare propilenă/clorbenzen, în funcție de produsul dorit:

— monoizopropil-clorbenzeni—raport molar 0,3/1;
— diizopropil-clorbenzeni—raport molar 1,5/1;
— triizopropil-clorbenzeni—raport molar 2,5/1.

Cantitatea de catalizator (HF) variază între limitele 1,5—5 moli pe mol de clorbenzen, în funcție de raportul molar al reactanților.

4.6.2. TEHNOLOGIA ALCHILĂRII FENOLILOR

4.6.2.1. Tehnologia obținerii *p*-*t*-butilfenolului

O variantă tehnologică de obținere a *p*-*t*-butilfenolului constă în alchilarea fenolului cu izobutilenă (obținută prin deshidratarea alcoolului

izobutilic, pe oxid de aluminiu, la 300—350°C), în prezența HF (96—98%) drept catalizator, la temperatura camerei și presiune atmosferică și raport molar al reactanților de 1/1 (fig. 4.36) [45].

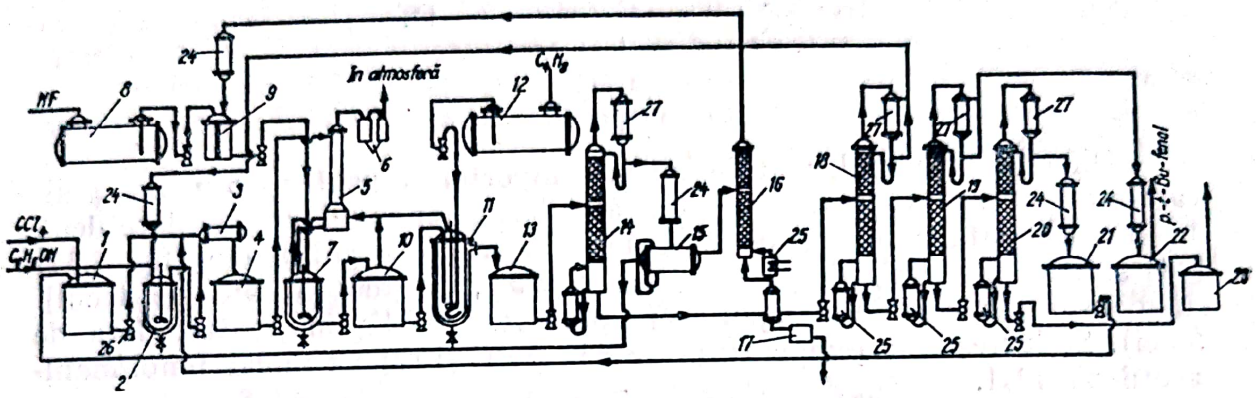
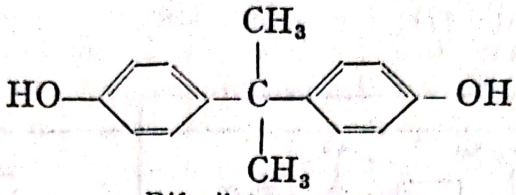


Fig. 4.36. Schema tehnologică a procesului de obținere a *p-t*-butilfenolului :
1 — rezervor tetraclorură de carbon ; *2* — topitor fenol ; *3* — vas de amestecare ; *4* — rezervor pentru amestecul de fenol și tetraclorură de carbon ; *5* — absorber ; *6* — vas captare acid fluorhidric ; *7* — vas de amestecare soluție fenol cu acid fluorhidric ; *8* — rezervor acid fluorhidric ; *9* — vas măsură acid fluorhidric ; *10* — vas intermediar ; *11* — reactor ; *12* — rezervor izobutilenă ; *13* — rezervor alchilat ; *14, 18, 19, 20* — coloane de rectificare ; *15* — vas de separare ; *16* — coloană de recuperare catalizator ; *17* — vas neutralizare ; *21* — rezervor pentru di-*t*-butil-fenol ; *22* — rezervor pentru *p-t*-butil-fenol ; *23* — rezervor pentru reziduu ; *24* — răcitor ; *25* — preîncălzitor ; *26* — pompă dozatoare ; *27* — deflegmator.

Din topitorul *2*, fenolul trece continuu în amestecătorul *3*, unde din vasul *1*, se admite continuu tetraclorură de carbon, în cantitate de trei ori mai mare decît fenolul (în greutate). Din vasul *4*, soluția este trecută la partea superioară a absorberului *5* unde absoarbe, prin circulație în contracurent, vaporii de acid fluorhidric care se degajă în cantități mici din vasele *7, 10, 11*. Din absorber soluția trece în vasul de amestecare *7*, în care se introduce acid fluorhidric din rezervorul *8*, prin vasul de măsură *9* (raport molar HF/fenol—2/1). Complexul format trece prin vasul *10* în alchilatorul *11*. În alchilator se introduce izobutilena din rezervorul *12*, prin intermediul unui barbotor situat la partea inferioară a reactorului. Reactorul este prevăzut cu agitator și manta de răcire. Alchilatul se colectează în rezervorul *13*, de unde se trimite la coloana de rectificare *14*. Vaporii de acid fluorhidric și tetraclorură de carbon eliminați condensează în răcitorul *24*. După separare în separatorul *15*, tetraclorura de carbon se reintroduce în rezervorul *1*, iar acidul fluorhidric intră în coloana de recuperare *16* (temperatura la baza coloanei 112°C, la partea superioară 30°C). Din coloană acidul fluorhidric intră în vasul de măsură *9*, în vederea recirculării. Alchilatul trece pe rînd, prin trei coloane de rectificare, în coloana *18* se separă fenolul, în coloana *19* *p-t*-butilfenolul, iar în coloana *20* di-*t*-butilfenolul (produs secundar, care se recirculă). Fenolul se reintroduce în proces. Pe la partea inferioară a coloanei *20* se colectează reziduul, care constă în produse de rezinificare a alchilfenolilor și polimeri ai izobutilenei.

4.6.2.2. Tehnologia obținerii difenilol-propanului



Difenilolpropanul

Difenilol-propanul, materie primă importantă pentru obținerea policarbonaților, se poate obține prin alchilarea fenolului cu metilacetilenă în prezența catalizatorului pe bază de BF_3. În procedeul descris (fig. 4.37) [48] se folosește BF_3 drept catalizator (2,5% în greutate față de fenol) cu adaosul unei sări de mangan drept promotor (0,04% în greutate față de fenol). Se lucrează la temperatură de 45—50°C și raport molar fenol/metilacetilenă 12/1.

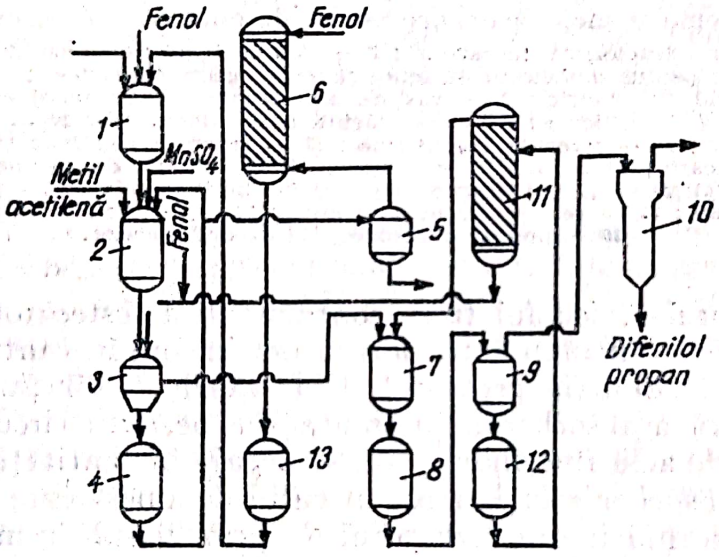


Fig. 4.37. Schema tehnologică a procesului de obținere a difenilol-propanului:
1 — absorber; *2* — reactor; *3* — filtru de vid; *4* — colector filtrat; *5* — evaporator; *6* — coloană de absorbție; *7* — aparat pentru dizolvarea aductului; *8* — cristalizator; *9* — filtru; *10* — evaporator pelicular; *11* — coloană de rectificare; *12* — colector acid acetic prelucrat; *13* — colector fenol.

În absorberul *1*, fenolul se amestecă cu catalizatorul (la 45°C), după care se trimite în reactorul *2*, unde se adaugă promotorul (sulfat de mangan). Sub agitare energică, la temperatura de 42—45°C, se introduce în reactor metilacetilena cu un debit de 5 l/h/mcl fenol. Masa de reacție se menține sub agitare încă 1,5 ore, după care se trece la filtrare pe filtrul de vid *3*. Se separă astfel aductul difenilolpropanului cu fenolul, iar filtratul se colectează în colectorul *4*. Aproximativ 3/4 din filtrat se reintroduce în reactor, iar 1/4 se trece la regenerare în evaporatorul *5*.

Aductul de pe filtru se spală cu fenol curat, după care se trece în vasul *7*, pentru a fi dizolvat într-o cantitate egală în greutate de acid acetic

80%. Soluția este trecută la cristalizare în cristalizatorul *8*, iar suspensia rezultată se filtrează pe filtrul *9*. Masa cristalină este trimisă la evaporatorul pelicular *10*, unde se îndepărtează fenolul, restul de acid acetic și apă. Difenilol-propanul se usucă iar soluția mumă se distilă în coloana *11*. Acidul acetic și apa se reintroduc în aparatul *7*, iar reziduul, format din mici cantități de fenol și difenilol-propan, se filtrează pe filtrul de vid *3*.

Regenerarea fenolului și catalizatorului se realizează prin încălzirea soluției mume la 150°C, la 20 mm Hg. Vaporii de fenol și catalizator se captează în coloana de absorbție *7* stropită cu fenol, amestecul fiind trimis apoi la absorberul *1* și reintrodus în proces.

Reziduul din evaporatorul *5* format din polimeri, mici cantități de fenol și difenilol-propan, este eliminat pe la partea inferioară a aparatului. În acest proces se atinge un randament de 90—95% față de fenolul reacționat.

4.6.2.3. Tehnologia obținerii *i*-octilfenolului

Conform unei variante tehnologice elaborate în țara noastră [49], izo-octilfenolul se obține prin alchilarea fenolului cu izo-octenă în prezența acidului sulfuric (fig. 4.38).

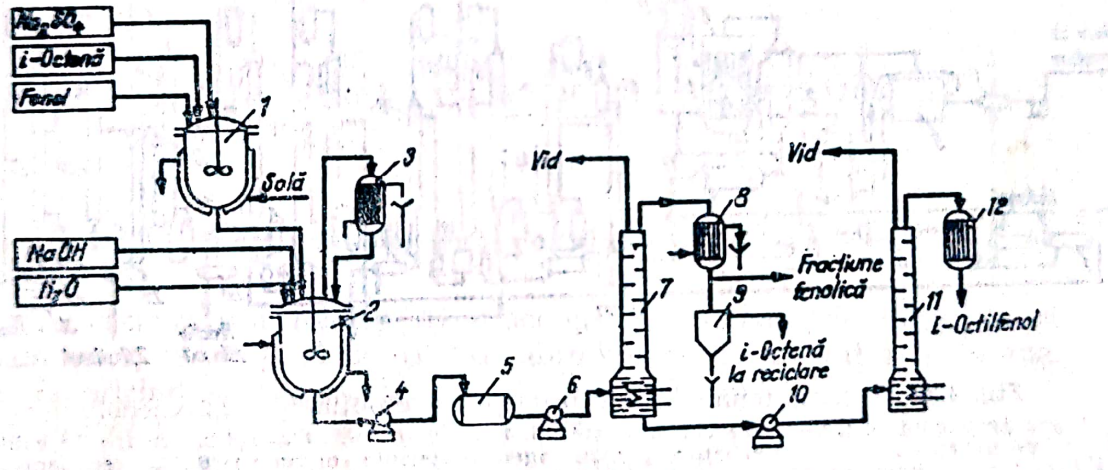


Fig. 4.38. Schema tehnologică a procesului de obținere a *i*-octilfenolului :

1 — reactor ; *2* — vas de hidroliză și neutralizare ; *3*, *8*, *12* — condensatoare ; *4*, *6*, *10* — pompe ; *5* — vas tampon pentru alchilat brut ; *7*, *11* — coloane de distilare ; *9* — vas florentin.

În reactorul de alchilare *1*, prevăzut cu manta pentru răcire cu sodă și agitator cu paletă, se introduc fenolul și olefina, se agită la temperatura ambiantă pînă la omogenizare, iar apoi se răcește masa la 10°C și se introduce acidul sulfuric. După introducerea acidului se menține temperatura de 25°C timp de 4 ore. Produsul alchilat brut se introduce prin cădere liberă în vasul de hidroliză și neutralizare *2*, care este prevăzut cu agitator și condensator de reflux, unde au loc hidroliza și neutralizarea. Din vasul *2*, alchilatul neutralizat se trece cu ajutorul pompei *4* în vasul tampon *5* din

care, prin intermediul pompei *6*, este introdus în coloana de distilare *7*, unde are loc distilarea fracțiunii de izooctenă cu apă la presiunea atmosferică și apoi a fracțiunii fenolice la 60 mm Hg. Fracțiunea izo-octenă cu apă se colectează în vasul florentin *9* din care, după separarea de apă, izo-octena se recirculă. Fracțiunea fenolică reintră, de asemenea, în circuit. Izo-octilfenolul din blazul coloanei *7* trece la distilare în coloana *11*, unde are loc distilarea fracțiunii de izo-octilfenol la 5—6 mm Hg.

În condițiile menținerii unui raport molar fenol/olefină/acid sulfuric de 1/2/0,075 s-a obținut izo-octilfenol de puritate ridicată (95—97%).

4.6.2.4. Tehnologia obținerii 2,6-xilenolului

O metodă industrială de preparare a 2,6-xilenolului constă în alchilarea fenolului cu metanol în prezența catalizatorului γ-Al_2O_3. Întrucît este posibilă și formarea *o*-crezolului, alegerea condițiilor de proces adecvate permite obținerea 2,6-xilenolului ca produs principal.

O schemă tehnologică pentru obținerea 2,6-xilenolului este prezentată în figura 4.39 [170].

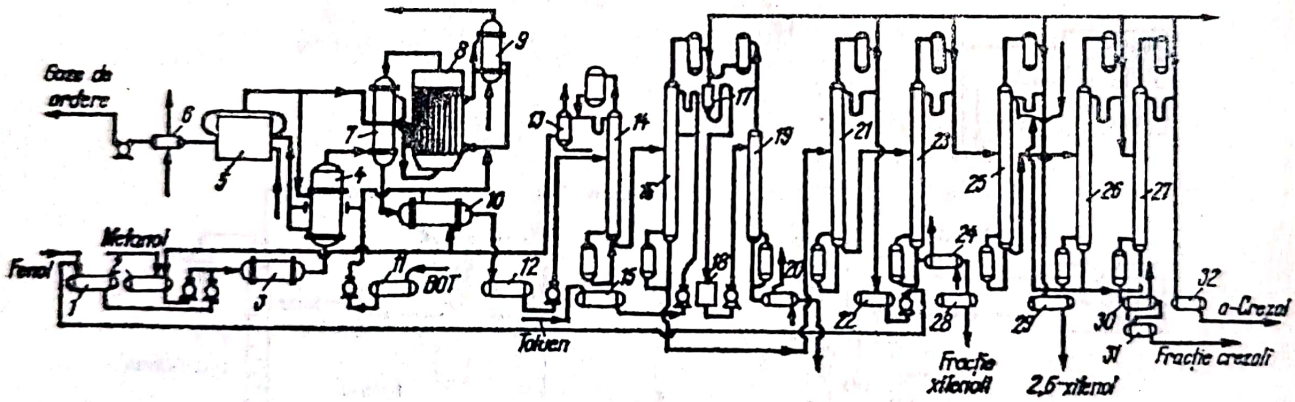


Fig. 4.39. Schema tehnologică a procesului de obținere a 2,6-xilenolului :
1 — rezervor fenol ; *2* — rezervor metanol ; *3, 7, 9, 10, 13, 20, 30* — schimbătoare de căldură ; *4* — evaporator ; *5* — fierbător pentru agentul termic organic ; *6* — recuperator de căldură ; *8* — reactor ; *11* — rezervor pentru agentul termic organic ; *12* — colector alchilat ; *14, 16, 19, 21, 23, 25, 26,* — coloane de rectificare ; *15* — rezervor toluen ; *17, 18, 22* — vase intermediare ; *24* — schimbător de căldură ; *28* — colector pentru fracția xilenoli ; *29* — colector pentru 2,6-xilenol ; *31* — colector pentru fracția crezoli ; *32* — colector pentru o-crezol

Amestecul de fenol și metanol (conținut de metanol 20—25%) intră în reactorul *8*, după ce a trecut prin preîncălzitorul *3*, evaporatorul *4* și schimbătorul de căldură *7*. În reactorul *8* are loc reacția de metilare a fenolului în prezența oxidului de aluminiu la temperatura de 300—310°C. Reactorul de alchilare este de tip multitubular, căldura necesară procesului fiind adusă de un agent termic de natură organică, cu punct de fierbere ridicat, care circulă în stare de vapori prin spațiul intertubular. Agentul termic se încălzește în fierbătorul *5*.

La ieşirea din reactor vaporii amestecului de reacţie sînt răciţi în schimbătorul de căldură *7*, condensează în condensatorul *10*, iar condensul este colectat în vasul *12*. Din vasul *12* alchilatul este trimis la rectificare. În coloana de rectificare *14* se separă metanolul nereacţionat. Deoarece conversia metanolului este ridicată (96—98%), coloana va fi folosită numai în perioadele de pornire şi de oprire a instalaţiei. Coloana *16* este destinată uscării azeotrope a alchilatului cu toluen. Pierderile de toluen se compensează cu cantităţile corespunzătoare din rezervorul *15*. Din alchilatul uscat, se separă în coloana *27* fenolul, *o*-crezolul şi anisolii, care se reîntorc în proces. Reziduul din această coloană este trimis la coloana *23*, unde se separă fracţia de 2, 6-xilenol. Din această fracţie se separă crezolii izomeri, prin distilare extractivă cu dietilenglicol în coloana *25*.

2, 5-Xilenolul separat pe la vîrful coloanei se colectează în rezervorul *29*. Dietilenglicolul care conţine crezolii extraşi se regenerează în coloana *26* şi reintră în proces.

o-Crezolul, format alături de 2, 6-xilenol, se separă în coloana *27*. Produsele secundare formate în proces se separă astfel: din blazul coloanei *23* se colectează xilenii şi trimetilfenolii în rezervorul *28*; din blazul coloanei *27* se colectează *m*- şi *p*-crezolii în rezervorul *31*. Periodic, o parte din dietilenglicolul din blazul coloanei *26* se trimite la regenerare, înlocuindu-se cu cantitatea corespunzătoare de dietilenglicol proaspăt.

4.6.3. TEHNOLOGIA ALCHILĂRII AMINELOR AROMATICE

4.6.3.1. Tehnologia obţinerii N-etil-anilinei

Dintre catalizatorii folosiţi în procesele industriale de obţinere a N-alchilaminelor, cei pe bază de oxid de aluminiu s-au dovedit a fi cei mai eficienţi, favorizînd alchilarea la azot [2, 64, 152, 157,].

Un proces tehnologic elaborat de cercetători polonezi [64] pentru obţinerea N-etilanilinei este prezentat în figura 4.40.

Procesul se efectuează la presiune atmosferică şi temperatură de 270—275°C, cu recircularea etilenei, folosită ca purtător de căldură şi în scopul împiedicării reacţiei secundare de deshidratare a alcoolului etilic. Drept catalizator se foloseşte oxid de aluminiu activat, impregnat cu săruri de cupru şi zinc, avînd o densitate aparentă de 740 g/l şi diametrul granulelor de 3,5 mm. Catalizatorul se activează prin trecere de aer la 480—500°C timp de 5 ore. Condiţiile de lucru sînt următoarele:

— debit de alimentare 140 kg/h/l catalizator;
— raport molar anilină/etanol 1/1,5;
— debit de etilenă 2,5 m³/h.

În aceste condiţii se ating următoarele randamente raportate la anilină: etilanilină 74%, dietilanilină 20,6%.

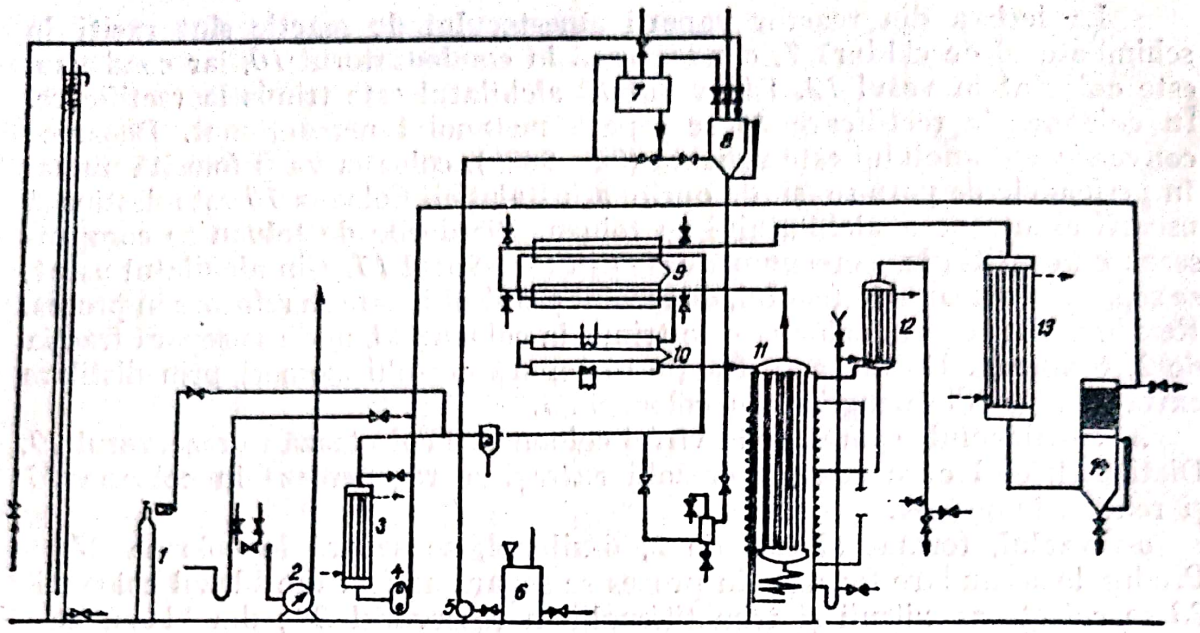


Fig. 4.40. Schema tehnologică a procesului de obținere a N-etil-anilinei :
1 — sursă de azot ; *2* — gazometru ; *3* — răcitor de gaz ; *4* — suflantă ; *5* — pompă ; *6* — rezervor ; *7* — rezervor intermediar ; *8* — vas măsură ; *9* — schimbător de căldura ; *10* — încălzitor electric ; *11* — reactor ; *12* — condensator de reflux ; *13* — condensator ; *14* — vas de recepție.

Amestecul de anilină și etanol din rezervorul de alimentare *7* și vasul de măsură *8* trece prin schimbătorul de căldură *9* și încălzitorul electric *10* la baza reactorului tubular *11*. Reactorul constă dintr-un fierbător cu Dowtherm și 7 tuburi de oțel cu diametrul de 38 mm și lungimea 2,6 m, conținînd 20 l catalizator.

Produsele de reacție rezultate din reactor trec prin schimbătorul de căldură în care sînt parțial fracționate și prin condensatorul *13*. Produsul lichid este colectat în vasul de recepție *14*. Gazele necondensate, în principal etilenă, sînt recirculate cu suflanta *4*. Înainte de pornire, instalația este umplută cu alcool, care apoi este deplasat de către etilenă. Produsele sînt separate în final prin distilare fracționată.

4.7. DEZALCHILAREA

Dezalchilarea reprezintă un procedeu modern de obținere a compușilor aromatici din omologii lor alchilați superiori. În prezent, dezalchilarea are o importanță majoră în asigurarea industriilor prelucrătoare cu materii prime aromatice de bază : benzen, naftalină, fenoli.

Ruperea legăturii $C_{alifatic}$—$C_{aromatic}$ se poate realiza termic sau catalitic, la temperaturi ridicate și sub presiune ridicată de hidrogen (hidrodezalchilare) sau în prezența oxigenului (dezalchilare oxidativă).

Prin hidrodezalchilarea monoalchilbenzenilor se obține benzenul și hidrocarbura alifatică corespunzătoare:

$$H_2+C_6H_5R\rightarrow C_6H_6+RH \quad (1)$$

În cazul polialchilbenzenilor, procesul se desfășoară în trepte, cu eliminarea rînd pe rînd a cîte unei grupe alchil:

$$H_2+C_6H(CH_3)_5\rightarrow C_6H_2(CH_3)_4+CH_4 \quad (2)$$

$$H_2+C_6H_2(CH_3)_4\rightarrow C_6H_3(CH_3)_3+CH_4 \quad (3)$$

$$H_2+C_6H_3(CH_3)_3\rightarrow C_6H_4(CH_3)_2+CH_4 \quad (4)$$

$$H_2+C_6H_4(CH_3)_2\rightarrow C_6H_5CH_3+CH_4 \quad (5)$$

$$H_2+C_6H_5CH_3\rightarrow C_6H_6+CH_4 \quad (6)$$

În procedeele catalitice se lucrează la temperaturi cuprinse între 500 și 550°C, în prezența unor catalizatori pe bază de nichel, cobalt, crom, fier, în principiu oxizi pe diferiți suporți, la presiuni ale hidrogenului cuprinse între 20—70 at. Procedeele termice necesită temperaturi mai ridicate, de peste 600°C.

Procedeele catalitice se caracterizează prin:

— eficiență ridicată a reacției;
— consum de hidrogen mai redus;
— conversii mai ridicate;
— temperaturi de operare mai scăzute;
— selectivitate ridicată a procesului;
— posibilități de îmbunătățire a performanțelor prin găsirea de noi tipuri de catalizatori.

Pentru procedeele termice sînt evidențiate următoarele avantaje:

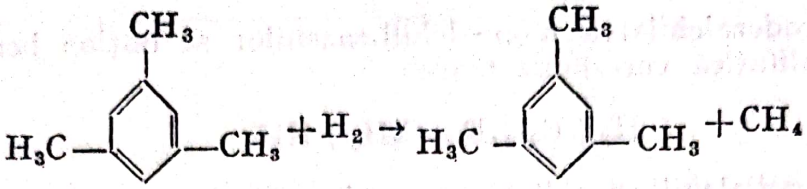
— lipsa operațiilor legate de pregătirea, încărcarea și regenerarea catalizatorului;
— timpi de operare mai reduși;
— variabilitate mai mare a materiilor prime.

4.7.1. CINETICA HIDRODEZALCHILĂRII TERMICE

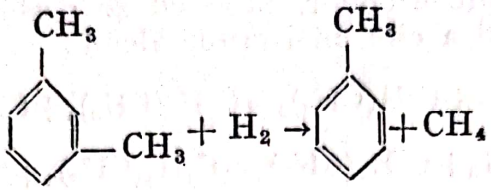
Majoritatea cercetătorilor care s-au ocupat cu cinetica hidrodezalchilării termice indică o cinetică globală de ordinul 1,5 și anume, de ordinul 1 în raport cu hidrocarbura aromatică și 0,5 în raport cu hidrogenul [171—177].

Shull și Hixon [171] stabilesc pentru hidrodezalchilarea mezitilenului, xilenului și toluenului conform reacțiilor:

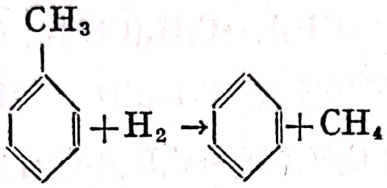
Scanned with OKEN Scanner



(7)



(8)



(9)

următoarele ecuaţii (4.61—4.66) :

— pentru dezalchilarea toluenului :

$$t = C_{Ar0}\int_0^x \frac{dx}{kC_{Ar0}(1-x)\,(C_{H0}-C_{Ar0}x)^{0,5}} \tag{4.61}$$

$$t = \int_0^x \frac{-dx}{k(x-1)\left(\frac{P}{RT_i}\right)^{0,5}\left(\frac{1}{H_0+1}\right)^{0,5} H_0 - x)^{0,5}} \tag{4.62}$$

$$k_{toluen} = \frac{1}{\sqrt{H_0-1}} \ln\left(\frac{\sqrt{H_0-x}+\sqrt{H_0-1}}{\sqrt{H_0-x}-\sqrt{H_0-1}}\right) \frac{\frac{\sqrt{H_0}-\sqrt{H_0-1}}{\sqrt{H_0}+\sqrt{H_0-1}}}{t\left(\frac{P}{RT_i}\right)^{0,5}\left(\frac{1}{H_0+1}\right)^{0,5}}$$

— pentru *m*-xilen şi mezitilen

$$t = C_{Ar0}\int_0^x \frac{-dx}{kC_{Ar0}(1-x)(C_{Hm})^{0,5}} \tag{4.64}$$

$$t = \int_0^x \frac{-dx}{k(x-1)\left(\frac{P}{RT_i}\right)^{0,5}\left(\frac{H_m}{H_0+1}\right)^{0,5}} \tag{4.65}$$

$$k_{m-\text{xilen şi mezitilen}} = \frac{\ln\frac{1}{1-x}}{t\left[\frac{H_m \cdot P}{RT_i(H_0+1}\right]^{0,5}} \tag{4.66}$$

în care : k reprezintă constanta vitezei de reacţie de ordinul 1,5, $l^{0,5}/mol^{0,5}s$;
x—conversia compusului alchilaromatic ;

C_{Ar}—concentrația compusului alchilaromatic, mol/l;
C_{Aro}—concentrația inițială a compusului alchilaromatic, mol/l;
C_{Ho}—concentrația inițială a hidrogenului, mol/l;
C_{Hm}—concentrația medie a hidrogenului valoare medie între intrare și ieșire, mol/l;
t—timpul de staționare;
P—presiunea totală, at;
R—constanta gazelor, cal/mol·K;
H_o—raportul molar hidrogen/compus alchilaromatic la intrare;
H_m—raport molar hidrogen/compus alchilaromatic, valoare medie între intrare și ieșire;
T_l—temperatura de lucru, K.

Valoarea energiei de activare pentru cele trei reacții de mai sus este de aproximativ 54 kcal/mol.

Pentru demetilarea termică a toluenului la 700—950°C și presiune atmosferică, Zimmerman și York [177] comunică constantele de viteză ale descompunerii toluenului și formării benzenului:

$$k_t = 3{,}5 \cdot 10^{10} \exp(-50{,}9/RT) \quad (\text{mol/l})^{-0{,}5}\text{s}^{-1} \qquad (4.67)$$

$$k_b = 3 \cdot 10^{10} \exp(-50{,}9/RT) \quad (\text{mol/l})^{-0{,}5}\text{s}^{-1} \qquad (4.68)$$

Aceste ecuații sînt valabile între 700 — 950°C dar, peste 850°C viteza de formare a benzenului este mai mică decît cea prezisă de ecuația (4.68), datorită creșterii cantității de produse secundare.

Efectul raportului molar hidrogen/toluen și al temperaturii asupra conversiei toluenului este ilustrat în figurile 4.41 și 4.42. În aceste figuri

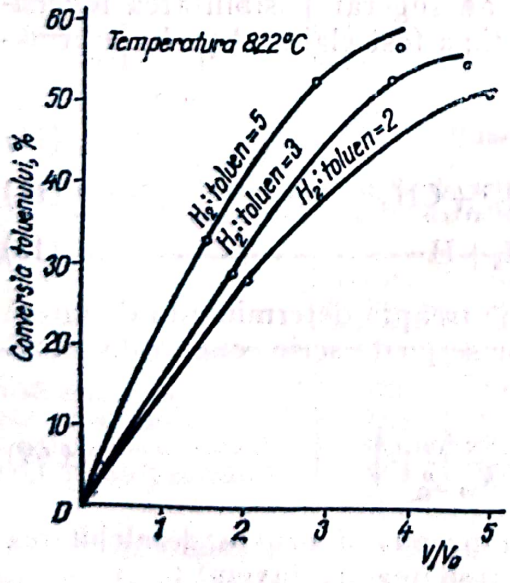


Fig. 4.41. Variația conversiei toluenului cu raportul molar hidrogen/toluen: V—volumul reactorului, l; V_0—debitul de alimentare, l/s.

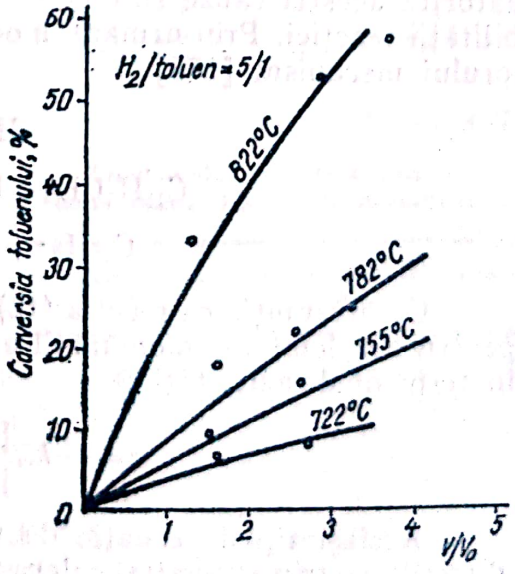
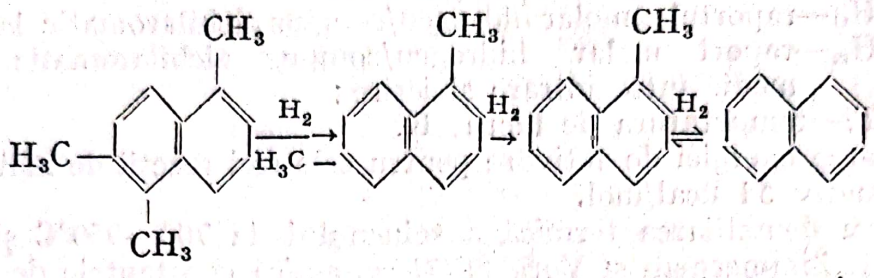


Fig. 4.42. Variația conversiei toluenului cu temperatura: V—volumul reactorului, l; V_0—debitul de alimentare, l/s;

se observă creşterea conversiei cu creşterea raportului molar hidrogen/toluen şi a temperaturii.

Lucrări de dată mai recentă comunică studii termodinamice [178] şi cinetice [179, 180] asupra dezalchilării alchilaromaticelor (toluen) în prezenţa vaporilor de apă.

Pentru demetilarea metil-naftalinelor este valabil, de asemenea, mecanismul în trepte :



(10)

Studiul cinetic al hidrodezalchilării alchil-naftalinelor a indicat drept treaptă determinantă a procesului ultima reacţie de dezalchilare a monoalchil-naftalinei.

Alcătuirea unui model cinetic, cu considerarea cineticii de ordinul 1,5 stabilită de alţi autori, a condus la concordanţe bune între datele experimentale şi cele calculate, în domeniul conversiilor scăzute, şi mai puţin satisfăcătoare în domeniul conversiilor ridicate, unde valorile experimentale ale conversiei au fost mai scăzute decît cele prezise teoretic. S-a încercat explicarea acestei diferenţe prin considerarea unei reacţii secundare şi prin evaluarea efectului reamestecării reactanţi-produse (backmixing). Rezultatele obţinute au indicat, însă, faptul că modificările de compoziţie datorită acestei cauze sînt neînsemnate şi au sugerat posibilitatea reversibilităţii reacţiei. Prin urmare, modelul cinetic a fost elaborat pe baza următorului mecanism [176]

$$H_2 \rightleftharpoons 2H\cdot \tag{11}$$

$$C_{10}H_7CH_3 + H\cdot \rightleftharpoons C_{10}H_7\cdot + CH_4 \tag{12}$$

$$C_{10}H_7\cdot + H_2 \rightleftharpoons C_{10}H_8 + H\cdot \tag{13}$$

Cu prezumţia că reacţia (12) constituie treapta determinantă de viteză pentru dezalchilarea monometil-naftalinelor, se poate scrie ecuaţia de viteză în termeni de activităţi :

$$r = -k_m \left[a_m a_{H_2}^{0,5} - \frac{a_N a_{CH_4}}{K_m a_{H_2}^{0,5}} \right] \tag{4.69}$$

Acelaşi tip de ecuaţie de viteză s-a propus şi pentru dezalchilarea dimetil- şi trimetil-naftalinelor, neglijînd însă reacţia inversă :

$$r_D = -k_D a_D a_{H_2}^{0,5} \tag{4.70}$$

$$r_T = -k_T a_T a_{H_2}^{0,5} \tag{4.71}$$

în care: r reprezintă viteza de reacţie, mol/l·s;
k—constantă de viteză pentru reacţia de hidrodezalchilare a 1-metilnaftalinei, mol/l·s.;
a_m—activitatea 1-metilnaftalinei;
a_{H_2}—activitatea hidrogenului;
a_N—activitatea naftalinei;
a_D—activitatea dimetilnaftalinei;
a_T—activitatea trimetilnaftalinei;
a_{CH_4}—activitatea metanului;
K_m—constanta de echilibru a reacţiei de demetilare a metilnaftalinei;
k_D, k_T—constantele de viteză ale reacţiilor de dezalchilare a dimetil- şi, respectiv, -trimetil-naftalinelor, mol/l·s.

Valorile constantelor de viteză, constantelor de echilibru, constantelor Arrhenius şi energiilor de activare pentru hidrodezalchilarea metilnaftalinelor sînt prezentate în tabelele 4.45—4.48 [176].

Tabelul 4.45

Constantele de viteză şi constantele de echilibru pentru demetilarea 1-metil- şi 2-metil-naftalinelor

Temperatura, °C	1-Metil-naftalină		2-Metil-naftalină	
	Constanta de viteză, k_m, mol/l. s	Constanta de echilibru, K_m	Constanta de viteză, k'_m mol/l.s	Constanta de echilibru, K'_m
688	$3,15 \cdot 10^{-4}$	15	$1,9 \cdot 10^{-4}$	6,8
663	$1,50 \cdot 10^{-4}$	2	$0,85 \cdot 10^{-4}$	3,4
637	$0,70 \cdot 10^{-4}$	2,4	$0,37 \cdot 10^{-4}$	1,4
611	$0,28 \cdot 10^{-4}$	0,9	$0,17 \cdot 10^{-4}$	0,65

Tabelul 4.46.

Constantele Arrhenius şi energiile de activare ale reacţiilor de demetilare a metil-naftalinelor

	Energia de activare, kcal/mol	Constanta Arrhenius, mol/l.s
1-Metil-naftalină	52,0	$2,49 \cdot 10^8$
2-Metil-naftalină	54,5	$8,90 \cdot 10^8$
1,6-Dimetil-naftalină	44,6	$4,82 \cdot 10^6$
2,3,6-Trimetil-naftalină	53,5	$2,02 \cdot 10^9$

Tabelul 4.47.

Constantele de viteză pentru demetilarea 1,6-dimetil-naftalinei

Temperatura, °C	Constanta de viteză, k_m, mol/l.s
637	$1,2 \cdot 10^{-4}$
663	$2,4 \cdot 10^{-4}$

Prin analogie cu rezultatele obţinute de Silsby şi Sawyer [172], care au constatat că la rapoarte molare hidrogen/alchilbenzen mai mare de 4 constantele de viteză nu-şi modifică apreciabil valoarea, Anderson şi Lamb presupun pentru dezalchilarea termică a alchilnaftalinelor cu exces mare de hidrogen, (7—15)/1, o cinetică de ordinul 1. Pentru alcătuirea modelului

Tabelul 4.48.

Constantele de viteză pentru demetilarea 2,3,6-trimetilnaftalinei

Temperatura, °C	Constanta de viteză k_m, mol/l·s
637	$2{,}2 \cdot 10^{-4}$
663	$5 \cdot 10^{-4}$

cinetic al hidrodezalchilării metilnaftalinelor tehnice autorii folosesc o rețea de 15 reacții. Pe baza modelului cinetic s-a elaborat un model matematic pentru stabilirea distribuției temperaturilor și concentrațiilor la ieșirea din reactor, pentru o instalație de hidrodezalchilare în care produsul nereacționat este recirculat la alimentare [181].

Pentru demetilarea termică a crezolilor în atmosferă de hidrogen, se consideră ca principale următoarele reacții :

— demetilare

$$C_6H_4(OH)CH_3 + H_2 \rightarrow C_6H_5OH + CH_4 \qquad (14)$$

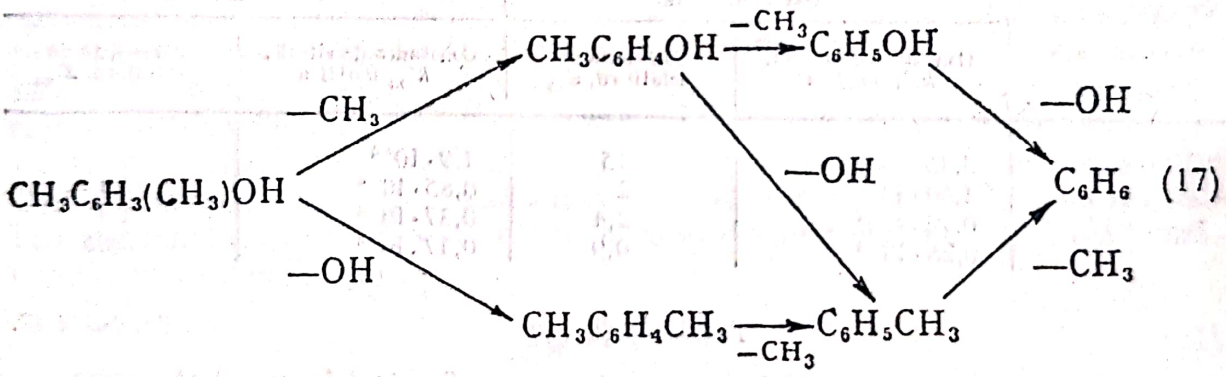
— dehidroxilare

$$C_6H_4(OH)CH_3 + H_2 \rightarrow C_6H_5CH_3 + H_2O \qquad (15)$$

— dehidroxilare/demetilare

$$C_6H_4(OH)CH_3 + 2H_2 \rightarrow C_6H_6 + CH_4 + H_2O \qquad (16)$$

În cazul demetilării xilenolilor se admite mecanismul în trepte



(17)

Valorile constantelor de echilibru calculate pentru reacțiile (14)—(16) [182] sînt foarte ridicate și, în condițiile atingerii echilibrului, ar fi de așteptat ca benzenul să fie principalul produs aromatic. De aceea, se consideră că realizarea selectivității la dezalchilarea alchilfenolilor depinde de criterii cinetice [183].

Pentru hidrodezalchilarea crezolilor la temperatură de 650°C, presiune de 30 at și raport molar hidrogen/crezol=2/1, s-a găsit că stabilitatea crezolilor în reacție scade în ordinea :

m-crezol > *p*-crezol > *o*-crezol

Principalii produși ai dezalchilării *o*-crezolului au fost fenolul, toluenul, apa și metanul, în timp ce benzenul a apărut ca produs secundar.

Hidrodezalchilarea termică a xilenilor a condus în principal la crezoli și xileni, toluenul și fenolul fiind produse secundare. Stabilitatea xilenolilor scade în ordinea :

3,5-xilenol > 2,5-xilenol > 3,4-xilenol

și

2.6-xilenol > 2,4-xilenol > 2,3-xilenol

Wells și Long [183] au considerat că viteza de hidrodezalchilare a *o*-crezolului este de ordinul 1 în raport cu *o*-crezolul, dar nu au stabilit ordinul în raport cu hidrogenul.

Pentru constantele de viteză și energiile de activare autorii indică doar valori relative :

$$\frac{k_{o-\text{crezol}}}{k_{m-\text{crezol}}} = 2{,}1$$

$$\frac{k_{o-\text{crezol}}}{k_{p-\text{crezol}}} = 1{,}2$$

$$E_{m-\text{crezol}} - E_{o-\text{crezol}} = 1{,}4 \text{ kcal/mol}$$

$$E_{p-\text{crezol}} - E_{o-\text{crezol}} = 0{,}3 \text{ kcal/mol}$$

4.7.2. CINETICA HIDRODEZALCHILĂRII CATALITICE

Reacțiile de hidrodezalchilare catalitică sînt reprezentate cel mai bine tot de o cinetică de ordinul 1,5, ca și în cazul procesului termic. În general, pentru descrierea reacțiilor catalitice de dezalchilare a toluenului, xilenilor și alchilnaftalinelor sînt folosite ecuații de aceeași formă. Mai mult, s-a găsit că energia de activare necesară ruperii legăturii C—C aromatic-alifatic prin procedee catalitice Detol este aproximativ aceeași (35,4 kcal/mol) atît pentru toluen [184], xileni [185, 186] cît și pentru mono- și dimetil-naftaline [187].

Ecuația cinetică pentru hidrodezalchilarea catalitică a toluenului este de forma [203] :

$$-\frac{dC_T}{d\tau} = k_T C_T C_H^{0,5} \qquad (4.72)$$

în care : C_T reprezintă concentrația toluenului ;

C_H—concentrația hidrogenului ;

τ—timpul de contact ;

k_T—constanta vitezei de reacție pentru hidrodezalchilarea toluenului

Forma integrată a ecuației este:

$$\frac{\left[\dfrac{\sqrt{H_0 - x} + \sqrt{H_0 - 1}}{\sqrt{H_0 - x} - \sqrt{H_0 - 1}} \cdot \dfrac{\sqrt{H_0} - \sqrt{H_0 - 1}}{\sqrt{H_0} + \sqrt{H_0 - 1}}\right]}{\sqrt{\dfrac{P(H_0 - 1)}{R(G_0 + B_0 + 1)}}} = A \int_0^{\tau} \frac{e^{-E/RT}}{\sqrt{T}} d\tau \qquad (4.73)$$

în care: T reprezintă temperatura, K;
A—factorul de frecvență;
E—energia de activare, kcal/mol;
x—conversia toluenului;
P—presiunea ,at;
H_0, G_0, B_0—rapoartele molare ale hidrogenului, gazelor și, respectiv, benzenului față de toluen.

Studiind cinetica demetilării xilenilor pe catalizator de nichel și oxid de aluminiu, la 330°C, cercetători cehoslovaci [188, 189] consideră că o ecuație cinetică de tip Langmuir-Hinshelwood dă cea mai bună descriere a procesului. Astfel, pentru demetilarea succesivă a xilenilor se propun următoarele ecuații de viteză, corespunzătoare celor două trepte:

$$r_1 = \frac{k_1 K_A p_A p_B}{(1 + K_A p_A + K_B p_B + K_C p_C + K_D p_D + K_E p_E)^2} \qquad (4.74)$$

$$r_2 = \frac{k_2 K_C p_C p_B}{(1 + K_A p_A + K_B p_B + K_C p_C + K_D p_D + K_E p_E)^2} \qquad (4.75)$$

în care: k_1, k_2 reprezintă constantele de viteză ale celor două trepte;
K_i—coeficienții de adsorbție;
p_i—presiunile parțiale.

Indicii se referă la:
A—xileni;
B—hidrogen;
C—toluen;
D—benzen;
E—metan.

Tabelul 4.49.

Valorile constantelor de viteză, k, și ale coeficienților de adsorbție, K_i, pentru toluen și xileni, la 330°C

Mărimea	Toluen	*o*-Xilen	*m*-Xilen	*p*-Xilen
k	84,2	16,6	173,7	71,6
K_i	25,8	9,7	20,6	16,9

Tabelul 4.50.

Valorile coeficienților de adsorbție, K_R ai produselor la 330°C

Hidrocarbura	De la dezalchilarea *m*-xilenului		De la dezalchilarea toluenului	
	$H=2$	$H=5$	$H=2$	$H=5$
Toluen	20,9	18,5	—	—
Benzen	12,1	14,9	16,7	14,8
Metan	4,8	4,4	4,2	4,1

H = raportul molar hidrogen/hidrocarbură

În tabelele 4.49 și 4.50 sînt prezentate valorile constantelor de viteză, k, și ale coeficienților de adsorbție, K_i, ale reactanților și produselor de reacție.

Un studiu cinetic detaliat al dezalchilării catalitice a mono- și dimetilnaftalinelor a fost efectuat de către Weiss și colab. [187]. Autorii stabilesc că viteza de dezalchilare a α-metilnaftalinei este de 3,6 ori mai mare decît cea a β-metilnaftalinei (în cazul dezalchilării termice acest raport este de 1,7). Dezalchilarea monometilnaftalinei, ca specie unitară, are loc cu o viteză de 1,2 ori mai mare decît cea a dimetilnaftalinei, ca specie unitară.

4.7.3. TEHNOLOGIA HIDRODEZALCHILĂRII

Principalele operaţii ale unui proces de hidrodezalchilare sînt următoarele:

— preîncălzirea amestecului de hidrocarburi alchilaromatice, hidrogen şi gaze recirculate;
— dezalchilarea;
— răcirea produsului de reacţie;
— separarea fazelor lichidă şi gazoasă;
— purificarea produsului aromatic obţinut.

Un procedeu de obţinere a benzenului sau naftalinei poate fi reprezentat, în principiu, prin schema din figura 4.43.

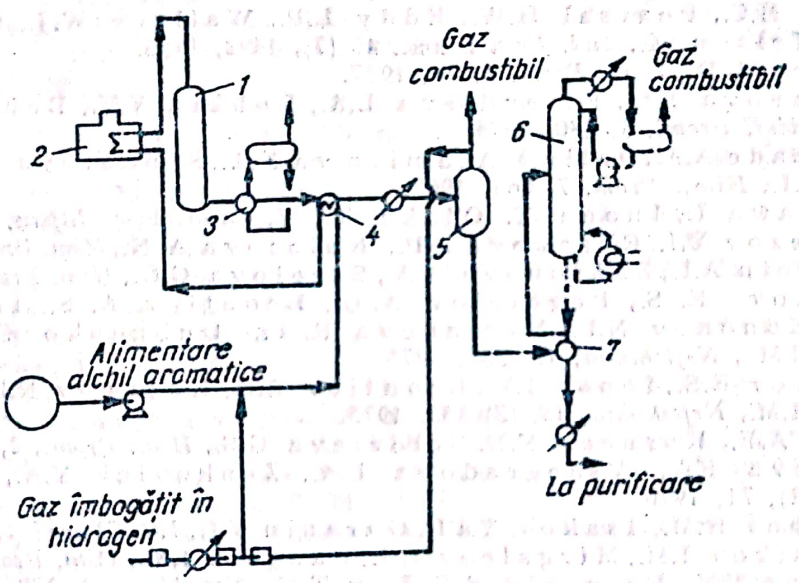


Fig. 4.43. Fluxul tehnologic al unui proces de hidrodezalchilare termică.

Gazul îmbogăţit în hidrogen, provenit de la separarea catalizatorului, şi gazul de recirculare sînt amestecate cu alchilaromaticele de alimentare. Amestecul este preîncălzit în preîncălzitorul *2* şi trimis în reactorul *1*. Produsul de reacţie este răcit în schimbătoarele de căldură *3* şi *4*, producînd abur şi preîncălzind amestecul de alimentare.

După răcire, produsul de reacţie este separat în separatorul *5*, fracţiunea lichidă fiind trimisă la coloana de stabilizare *6*, prin preîncălzitorul *7*. Din coloana de stabilizare, pe la partea superioară se îndepărtează gazele combustibile, iar pe la partea inferioară ies produsele aromatice care sînt trimise la purificare. Din fracţiunea gazoasă de la separatorul *5* o parte reprezintă gaze combustibile, iar cealaltă parte se recirculă.

BIBLIOGRAFIE

1. Velea I., Mihai R., *Tehnologia sintezei monomerilor*, Ed. Tehnică, București, 1966.
2. Groggins P.H., *Unit Processes in Organic Synthesis*, 5th Ed., McGraw Hill New York, 1958.
3. Kirk-Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, 2-nd Ed., Interscience Publishers, New York — London, 1963.
4. Szebényi I., Szechy G., *Periodica Polytechnica CH.*, 19 (1—2), 33, 1975.
5. Handrickson J.B., Cram D.J., Hammond G.G., *Chimie Organică*, Ed. științifică și enciclopedică, București, 1976.
6. Nenițescu C.D., *Chimie Organică, I*, Ed. didactică și pedagogică, București, 1966.
7. Winnaker K., Weingaertner E., *Tehologie chimică organică*, Ed. Tehnică, București, 1959.
8. Lupușor Gh., Merică E., Gorea C., Bucea Gorduza V., *Ingineria sintezei intermediarilor aromatici*, vol I, Ed. Tehnică, București, 1977.
9. Popescu A., Angelescu E., *Procese catalitice în chimia hidrocarburilor*, Ed. didactică și pedagogică, București, 1976.
10. Brown H.C., Pearsal H.W., Eddy L.P., Wallace W.J., Grayson M., Nelson K., *Ind. Eng. Chem.*, 45 (7), 1492, 1953.
11. Krujaev B.D., *Him. Prom.* 2, 70, 1957.
12. Plaksunova S.L., Eftendieva L.A., Lobkin V.V., Bahsizade A.M., *Him. Prom.*, 5, 340, 1974.
13. Bahsizade A.A., Dalin M.A., Smirn va N.A., Senderova R.I., Pisiman I.I., *Him,. Prom.* 7, 661, 1967.
14. Kamasawa I., Inoue T. Otake T., *J, Chem. Eng. Japan*, 5 (1), 34, 1972.
15. Kozorezov Y.I., Rusakova A.P., Kulecova A. N., *Him. Prom.*, 11,815, 1970
16. Gelbstein A.I., Zansohova A.A., Sceglova G.G., *Him. Prom.*, 5, 284, 1958.
17. Mostikov E. S., Pogorelov A. G., Leontiev A. S., Ionov Y. AV., Kononov N.F., Merjanova R. F., Dubnenko P. Minachev HM., *Neftehimia*, 15, 536, 1975.
18. Mostikov E.S., Ionov I.V., Leontiev A.S., Kononov N.F., Minachev H.M., *Neftehimia*, 15, (2) 255, 1975.
19. Popov A.F., Korneev N.N. Solovieva G.S., *Him. Prom.*, 2, 90, 1972.
20. Topcieva K.V., Vinogradova L.A., Zenkovici Y.A., *Neftehimia*, 16 (1), 71, 1976.
21. Minachev H.M., Isakov Ya.I., Garanin V.I., *Int. Chem. Eng.*, 7 (1), 91 1967.
22. Kolesnikov I.M., Mirgaleev I.G., Pauşkin I.M., *Him. Prom.*, 3, 174, 1964.
23. Lesment T.N., Faingold S.J., Lüv T.K., *Neftehimia*, 9, 379, 1969.
24. Sebulsky R.T., Henke A.M., *Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop.*, 10 (2), 272, 1971.
25. Minachev H.M., Isakov Y.I., Granin V.I., Piguzov l L.I., Vituhina A.S., *Int. DChem. Eng.*, 7 (1), 18, 1967.
26. Teleghin V.G., Sidorov V.A., *Him. Prom.*, 8, 567, 1963.
27. Sidorov V.A., Harcenko A.A., *Him. Prom.*, 8, 574, 1964.
28. Koenev N.N., Popov A.F., Solovieva G.S., *Him. Prom.*, 1, 7, 1973.
29. Teleghoin V.O., Sid rov V.A., *Him. Prom.*, 11, 807, 1961.
30. Minachev H.M., Isakov Y.I., *Int. Chem. Eng.*, 7 (3), 432, 1967.
31. Babin E.P., Zotova N.L., Marștupa V.P., Kuzimenkov A.A., *Him. Prom.*, 9, 667, 1967.
32. Kirkand E.V., Funderburg O.P., Wadsworth F.T., *J. Org. Chem.*, 23, 1631, 1958.
33. Pokrovskaia E.S., Sișkina M.V., *Dokl. Ackad. Nauk S.S.S.R.*, 125, 1269, 1959
34. Brevet englez Nr. 794693/1958.
35. Teleghin V.G., Harcenko A.A., Sidorov V.A., Birinkova L.M., *Him. Prom.*, 3, 199, 1967.
36. Friedman B.S., Morritz., *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 5867, 1958.

Scanned with OKEN Scanner

126. Niederl J.W., Natelson S., Beckman E., *J. Amer. Chem. Soc.*, 55, 2 571, 1933.
127. Ipatieff V.N., Pines H., *J. Amer. Chem. Soc.*, 60, 1161, 1938.
127. Zavgorodnii S.V., *J. Obș. Him.*, 15 (9), 1945.
129. Topciev A.V., *Neft. Hoz.*, 7, 65, 1954.
130. Tvetkov O.N., Korneev C.D., Karavaev N.M., Dimitriev S.A., *Int. Chem. Eng.*, 1, 104, 1967, 1, 113, 1967.
131. Gehlavat J.K., Sharma M.M., *J. Appl. Chem.*, 20 (3), 25, 1970.
132. Stevens D.R., *Ind. Eng. Chem.*, 35, 655, 1943.
133. Wihtney W., *Ind. Eng. Chem.*, 35, 264, 1943.
134. Platin E, Vitca R., *Revue Chim.*, 16, 546, 1965.
135. Brevet S.U.A. Nr. 2732408/1956.
136. Brevet S.U.A. Nr. 2975219/1961.
137. Wilke C.R., Chang P.A., *A.I. Ch. E. Journal*, 1, 264, 1955.
138. Tvetkov O.N., Monastîrskii V.N., Sirokov A.N., Korneev K.D., Spilbert M.B., *Himia i tehnol. topliv i masel*, 12, 12, 1971.
139. Luca M., Mugalenski F.F., Kasianov V.V., Guseinov M.M., Lapin B.V., *Rev. Chim.*, 27 (9), 751, 1977.
140. Belov P.S., Isaguliant V.I., *Him. Prom.*, 7, 480, 1962.
141. Radzevenciuk I.F., Kaplan S.Z., *J. Obș. Him.*, 29 (12), 3945, 1959.
142. Romadan I.A., Stipniek G.T., *J. Obș. Him.*, 30 (7), 2193, 1960.
143. Ogata I., Isikawa T., *Science* (Japan), 19, 1949.
144. Umemura S., Takamitsu N., Yoshida H., Inoue T., *Brev. japonez*, 77 — 36634; C.A., 87, 134548 q, 1977.
145. Shigeki N., Takamitsu N., Yoshida H., Inoue T., *Brev. japonez* Nr. 76—122.030.
146. Alberola A., Blanco M., Esteban S., Marinas J.M., *Ann. Quim.*, 73 (5), 7360, 1977.
147. Attina M., Caccace F., Giranni G., Giacomello P., *J. Amer. Chem. Soc.*, 99 (5), 5022, 1977.
148. Manabe O., Hiyama H., *J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect.*, 57, 164, 1954.
149. Simonetta M., Favini G., *Atti. accad. nazl. Lincei, Rend. Classe Sci. fis. mat. e nat.*, 16 ,84, 1954.
150. Lawesson S., Gang N.C., *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 4230, 1959.
151. Lawesson S., Frisell Ch., *Arkiv. Kemi.*, 17, 393, 1961.
152. Hill A.G., Shipp J.H., Hill J., *Ind. Eng. Chem.*, 43. (7), 1579, 1951.
153. Hill A.G., Hill A.J., *Ind. Eng. Chem.*, 43 (7), 1583, 1951.
154. Nandi D.K., Bhattacharyya A.K., *J. Appll. Chem. Biotechnol.*, 25, 737, 1975.
155. Nandi D.K., Bhattacharyya A.K., *Indian J. Technol.*, 13, 168, 1975.
156. Heinemann H., Wert R.W., McCarter W.S.W., *Ind. Eng. Chem.*, 41, 2928, 1949
157. Goyal P., Doraiswamy K., *Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop.*, 9 (1), 26, 1970.
158. Ropuszynski S.' Plucinski J., Bogdal S., Matyschok H., *Przem. Chem.*, 43 (4), 207, 1964.
159. Rice R.G., Kohn E.J., *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 4052, 1955.
160. Dovell F.S., Greenfield H., *Ind. Eng. Chem. Product. Res. Develop.*, 1 (3), 179, 1962.
161. Adkins H., Burgoyne E.E., Schneider H.J., *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 2626, 1950.
162. Stroupe J.D., *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 569, 1949.
163. Billman J.H., Radike A., Mundy B.W., *J. Amer. Chem. Soc.*, 64, 2977, 1942.
164. Shreve R.N., Vriens G.N., Vogel D.A., *Ind. Eng. Chem.*, 42 (5), 791, 1950.
165. Schneider D.R., Squires R.G., *Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop.*, 11 (2), 319, 1972.
166. Kutz N., McDovern C., *J. Org. Chem.*, 16, 700, 1951.
167. Suciu G., ș.a., *Ingineria prelucrării hidrocarburilor*, v. 1—2, Ed. Tehnică, București, 1974.
168. Drimuș I., Spiliadis A., Stoica R., *Procese fundamentale în industria organică de sinteză*, Ed. Tehnică, București, 1962.
169. Wiszniowski K., *Chemik*, 26 (2), 52, 1973.
170. Ciurkin Yu., Kiva V.N., Habibullin M.F., Kiricenko G.A., Zotov A.D., *Him. Prom.*, 8, 660, 1972.

5. AMINAREA PRIN REDUCERE

5.1. ASPECTE GENERALE

Aminele aromatice se pot obține, în principal, prin două metode: *amonoliză* și *reducere*.

În aminarea prin reducere, amina se obține ca rezultat al reacției unui compus nitric cu un agent reducător.

Cea mai importantă amină aromatică, *anilina*, produs de mare tonaj, constituie un intermediar valoros pentru industriile de coloranți, medicamente (sulfamide), mase plastice. Un număr impresionant de coloranți aparținînd diferitelor clase sînt sintetizați din anilină și derivați ai acesteia. Se obțin astfel coloranți azoici, trifenilmetanici, antrachinonici, indigoizi, oxazinici etc.

Toluilendiaminele sînt intermediari pentru industria coloranților. De asemenea, se folosesc în obținerea diizocianaților, materii prime pentru industria maselor plastice (spume poliuretanice, cauciucuri, adezivi).

m-Fenilendiamina își găsește aplicații în sinteza coloranților azoici, de sulf și a coloranților pentru blănuri, precum și în industria maselor plastice, ca agent de reticulare.

p-Aminofenolul este utilizat ca revelator în tehnica fotografică și la obținerea coloranților de sulf și a coloranților pentru blănuri.

Acidul p-aminobenzoic servește la prepararea medicamentelor anestezice și a coloranților azoici.

Acidul picramic (2-amino-4, 6-dinitrofenolul) este unul din intermediarii necesari fabricării coloranților acizi cromatabili.

Obținerea aminelor prin reducere se poate realiza prin mai multe procedee, a căror alegere depinde de natura substratului și a produsului dorit.

Reducerea grupei nitrice urmează o succesiune de trepte, conform schemei:

Scanned with OKEN Scanner

$$ArNO_2 \xrightarrow[-H_2O]{+H_2} ArNO \xrightarrow{+H_2} Ar{-}NH{-}OH \xrightarrow[-H_2O]{+H_2} ArNH_2$$

nitro-derivat — nitrozo-derivat — hidroxil-amină — amină

În paralel, nitroderivatul poate reacționa cu derivatul hidroxilaminic :

$$Ar{-}\overset{\overset{O}{\|}}{N} + HN{-}Ar \rightarrow Ar{-}\overset{HO}{\underset{|}{N}}{-}\overset{OH}{\underset{|}{N}}{-}Ar \xrightarrow{-H_2O} Ar{-}\overset{+}{N}{=}N{-}Ar \xrightarrow[-H_2O]{+H_2} Ar{-}N{=}N{-}$$

azoxiderivat — azoderivat

$$-Ar \xrightarrow{+H_2} Ar{-}NH{-}NH{-}Ar$$

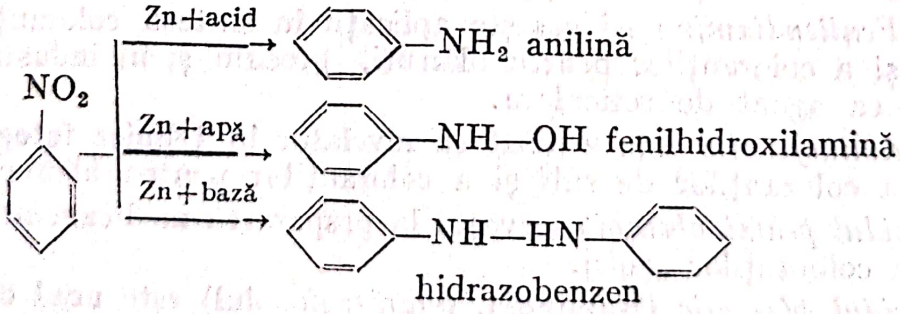
hidrazoderivat

La rîndul său, hidrazoderivatul poate trece prin reducere în amină primară, iar prin transpoziție benzidinică în diarildiamină :

$$Ar{-}NH{-}NH{-}Ar \begin{cases} \xrightarrow{+H_2} 2Ar{-}NH_2 \\ \xrightarrow{+H^+} H_2N{-}Ar{-}Ar{-}NH_2 \end{cases}$$

(transpoziție benzidinică)

Produsul cel mai stabil al acestor reacții este amina primară, dar, prin alegerea adecvată a agenților de reducere și controlul riguros al condițiilor de reacție procesul poate fi oprit la una din etapele intermediare. De exemplu, prin reducerea nitrobenzenului cu zinc în medii diferite se obțin următorii compuși:



hidrazobenzen

5.2. METODE DE REDUCERE. AGENȚI ȘI CATALIZATORI

Principalele metode de reducere sînt următoarele :
— reducere cu fier în mediu de electrolit (metoda Béchamp) ;
— reducere cu metale în mediu alcalin ;

Tabelul 5.1.

Agenți și catalizatori de reducere

Compusul supus reducerii	Agentul de reducere	Catalizatorul	Produsul	Bibliografie
Nitrobenzen	Fe + electrolit	—	Anilină	3
Nitrobenzen	H_2	Ni, Ni—Cu	Anilină	4
Nitrobenzen	H_2	Catalizatori micști Pd—Rh pe alumină	Anilină	5
Nitrobenzen	H_2	Cu	Anilină	6,7
Nitrobenzen	Hidrocarburi	Cu/Al_2O_3	Anilină	8
Nitrobenzen	H_2	Pd	Anilină	9
Nitrobenzen	H_2	$Cu—Mg—SiO_2$	Anilină	10
Nitrobenzen	H_2	Trifenil—fosfin—ruteniu $RuCl_2(PPh_3)_3$	Aminele corespunzătoare	11
p-Nitrotoluen Dinitrotolueni				
Nitrobenzen	H_2	Cat. Adams-antrachinon-2-sulfonat de sodiu	Anilină	12
Nitrobenzen	H_2	Ba + promotor (crom)	Anilină	7
Nitrobenzen	H_2	Co, Ni—Raney, Pt, Pd	Anilină	13
Nitrobenzen	Tetracarbonilhidridoferat de K	—	Anilină	14
Nitrobenzen	Electrochimic	—	Anilină	15
Nitrobenzen	H_2, în soluție alcoolică + alcoolat de sodiu	Pd pe cărbune	Hidrazobenzen	16,17
Compuși nitrici aromatici	H_2	Cloruri sau sulfați ai metalelor tranziționale (Fe, Co, Ni, Cr, Mn, Sn) pe suport (zeolit, caolin, cărbune activ)	Compuși aminici	18
Compuși nitrici aromatici $C_6—C_{30}$	H_2	Compuși cu Hg	Amine aromatice	19
Compuși nitrici aromatici	Hidrazină	C—Fe	Amine aromatice	20
o-Nitroanilină	Hidrat de hidrazină	—	*o*-Fenilendiamină	21
Dinitrobenzeni	H_2, în mediu apos sau alcoolic	Pt, Pd, Ru sau Rh pe cărbune activ	Fenilendiamine	22
m-Dinitrobenzen	H_2, în mediu de hidrocarburi aromatice și alcooli alifatici ($C_1—C_4$)	Ni Raney, Ni pe suport	*m*-Fenilendiamină	23
Dinitroaniline substituite	NaHS sau KHS în etanol	—	Nitrofenilendiamine	24
Compuși nitrici aromatici	Borohidrură de Na în mediu apos sau alcoolic	Săruri de platină	Amine aromatice	25
m-Clornitrobenzen	NaHS în soluție apoasă	—	*m*-Cloranilină	26
Brom- și iod-nitrobenzeni	Hidrat de hidrazină	Ni Raney	Brom- și iod-aniline	27,28

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 5.1. (continuare)

Compusul supus reducerii	Agentul de reducere	Catalizatorul	Produsul	Bibliografie
Nitronaftalină	Na_2S	—	α—Naftilamină	29
5-Clor-1-nitro-naftalină	H_2, în soluție de benzen	Ni Raney	5-Clor-1-naftilamină	30
1-Nitro-antrachinonă	Tetrahidronaftalină	—	1-Amino-antrachinonă	31
Nitrofenoli substituiți	H_2	Ni Raney, PtO_2 sau Pd	Derivații aminici corespunzători	32—35
p-Nitrofenol	Reducere electrochimică	—	*p*-Aminofenol	36
o-Nitroanisol	Reducere electrochimică	—	*p*-Anisidină	37
Acid nitrobenzoic	H_2 în soluția apoasă alcalină	Pt sau Pd pe cărbune activ	Acizi aminobenzoici	38
Acid *p*-nitrosalicilic	H_2, în alcool metilic	Ni Raney	Acid *p*-aminosalicilic	cit. 32

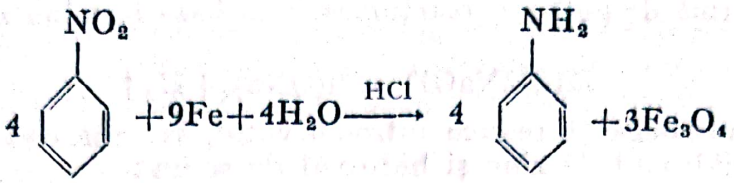
— reducere cu sulfuri ;
— reducere cu diverși alți agenți : hidrosulfit de sodiu ($Na_2S_2O_4$), sulfit și bisulfit de sodiu, hidruri metalice, amalgam de sodiu sau potasiu ;
— hidrogenare catalitică ;
— reducere electrochimică;
Tabelul 5.1 cuprinde exemple de aplicații ale acestor metode.

5.2.1. REDUCEREA CU FIER ÎN MEDIU DE ELECTROLIT

Reducerea cu fier în prezența electroliților este o metodă de reducere energică, care rămîne încă în actualitate. În condiții optime, această metodă permite obținerea de amine primare de puritate avansată și cu randamente ridicate. Reacția se realizează cu pilitură de fontă, în prezența electroliților : NH_4Cl, $FeCl_2$, $(NH_4)_2SO_4$, $Fe(CH_3COO)_2$, $Fe(HCOO)_2$. Se pot obține astfel:

— anilină din nitrobenzen ;
— *p*-aminoacetanilidă din *p*-nitroacetanilidă ;
— toluidine din nitrotolueni ;
— *m*-fenilendiamină din *m*-dinitrobenzen ;
— *p*-fenilendiamină din *p*-nitroanilină ;
— *m*-tolilendiamină din 2, 4-dinitrotoluen ;
— xilidine din nitroxileni ;
— α-naftilamină din α-nitronaftalină ;
— *p*-fenetidină din *p*-nitrofenetol ;
— acid metanilic din acid *m*-nitrobenzensulfonic.

Deși mecanismul reacției nu este încă pe deplin elucidat, pentru reducerea nitrobenzenului la anilină



este unanim acceptată următoarea succesiune de trepte elementare:

$$Fe + 2H_2O \xrightarrow{FeCl_2} Fe(OH)_2 + H_2$$

$$C_6H_5NO_2 + 3Fe + 4H_2O \xrightarrow{FeCl_2} C_6H_5NH_2 + 3Fe(OH)_2$$

$$C_6H_5NH_2 + H_2O \rightarrow C_6H_5NH_3OH \rightarrow C_6H_5NH_3^+ + OH^-$$

$$FeCl_2 \rightarrow Fe^{2+} + 2Cl^-$$

$$2C_6H_5NH_3^+ + 2OH^- + Fe^{2+} + 2Cl^- \rightarrow 2C_6H_5NH_3Cl + Fe(OH)_2$$

$$C_6H_5NH_3Cl \rightarrow C_6H_5NH_3^+ + Cl^-$$

$$2C_6H_5NH_3^+ + 2Cl^- + 2Fe(OH)_2 + 2Fe \rightarrow 2C_6H_5NH_2 + FeCl_2 + Fe_3O_4 + 3H_2$$

Un avantaj al metodei constă în posibilitatea utilizării oxizilor metalici rezultați în proces la obținerea de pigmenți. Compoziția oxizilor de fier formați în timpul reducerii depinde de natura electrolitului. Astfel, în prezența NH_4Cl cantitatea de oxid feric este de 49,7%, în timp ce în prezența $FeCl_2$ este de 74,7%. În prezența $AlCl_3$, hidroxidul feros se transformă în forma α, FeO(OH), de culoare galbenă, care se utilizează la obținerea pigmenților galbeni [2].

5.2.2. REDUCEREA CU METALE ÎN MEDIU ALCALIN

Reducerea în mediu alcalin permite ca în funcție de cantitatea și natura agentului de reducere, timp și temperatură, să se obțină toți intermediarii din reacția de reducere. Prin această metodă, urmată de transpoziția hidrazoderivatului format, se obțin:

— benzidină din nitrobenzen;
— 2, 2'-diclorbenzidină din *m*-nitroclorbenzen;
— acid 2, 2'-benzidin-dicarboxilic din acid *m*-nitrobenzoic;
— tolidină din *o*-nitrotoluen;
— dianisidină din *o*-nitroanisol.

Reacția globală de reducere a nitroderivatului aromatic la hidrazoderivat, cu zinc în mediu alcalin, corespunde ecuației:

$$2ArNO_2 + 5Zn + 10NaOH \rightarrow Ar{-}NH{-}NH{-}Ar + 5Zn(ONa)_2 + 4H_2O$$

Zincul, sub formă de pulbere, reacționează cu baza formînd zincat de sodiu și hidrogen :

$$Zn+2NaOH \rightarrow Zn(ONa)_2+H_2\uparrow$$

Hidrogenul degajat reduce nitroderivatul, iar zincatul de sodiu este hidrolizat la hidroxid de zinc și hidroxid de sodiu :

$$Zn(ONa)_2+2H_2O \rightarrow Zn(OH)_2+2NaOH$$

Reducerea la hidrazoderivați se mai poate realiza cu fier sau cu aliaje de fier, de exemplu aliaj fier-siliciu sau fier-aluminiu.

5.2.3. REDUCEREA CU SULFURI

Reducerea cu sulfuri are aplicații largi în obținerea aminelor insolubile în apă (de exemplu aminoantrachinone) și în reducerea parțială a derivaților polinitrici. Soluțiile de sulfură și polisulfuri alcaline au acțiune reducătoare blîndă, permițînd reducerea selectivă a polinitroderivaților. Astfel, în timp ce prin reducerea cu fier a *m*-dinitrobenzenului se obține *m*-fenilendiamină, reducerea cu sulfuri conduce la *m*-nitroanilină.

Exemple de aplicare a acestui procedeu sînt :

— *m*-cloranilină din *m*-clornitrobenzen ;
— α-naftilamină din α-nitronaftalină ;
— α-aminoantrachinonă din α-nitroantrachinonă ;
— *p*-aminofenol din *p*-nitrozofenol ;
— acid picramic din acid picric ;
— acid *o*-aminofenol-*p*-sulfonic din acid *o*-nitrofenil-*p*-sulfonic.

Sulfura de sodiu reduce nitroderivatul după ecuația globală :

$$4ArNO_2+6Na_2S+7H_2O \rightarrow 4ArNH_2+3Na_2S_2O_3+6NaOH$$

S-a stabilit că reducerea compușilor nitrici cu sulfură de sodiu în soluție apoasă are loc în două trepte :

$$ArNO_2+4Na_2S+4H_2O \rightarrow ArNH_2+Na_2S_4+6NaOH$$

Tetrasulfura astfel formată reduce compusul nitric și trece în tiosulfat de sodiu :

$$5ArNO_2+3Na_2S_4+6NaOH+2H_2O \rightarrow 5ArNH_2+6Na_2S_2O_3$$

În instalațiile industriale, tiosulfatul rezultat poate fi recuperat din apele reziduale și transformat în sulfură.

În afară de sulfură, se menționează utilizarea hidrogenului sulfurat ca agent de reducere. Reducerea compușilor nitrici cu hidrogen sulfurat se realizează fie în soluție, în prezența unor catalizatori, fie în fază de vapori, la temperaturi cuprinse între 100 și 500°C, presiune normală și în prezența unor catalizatori zeoliți [2].

5.2.4. REDUCEREA CU ALȚI AGENȚI

Reducerea cu *hidrosulfit de sodiu* în soluții alcaline este folosită cu precădere pentru trecerea coloranților antrachinonici de cadă în forme so-

lubile (leucoderivați). Utilizarea acestui agent pentru reducerea compușilor nitrici nu-și găsește justificarea datorită costului său ridicat, decît în anumite cazuri speciale, cînd, datorită sensibității derivatului nitric, reducerea nu poate fi efectuată prin metode mai economice sau cînd derivații nitrici sînt aproape insolubili.

În mediu alcalin au loc următoarele reacții:

$$RNO_2+3Na_2S_2O_4+6NaOH\rightarrow RNH_2+6Na_2SO_3+2H_2O$$
$$RNO_2+Na_2S_2O_4+2NaOH\rightarrow RNH_2+2Na_2SO_4$$

Reducerea cu *bisulfit de sodiu* (*metoda Piria*) se aplică pentru obținerea *p*-toluidinei din *p*-nitro-toluen, acidului 4-amino-3-sulfobenzoic din acid *p*-nitrobenzoic, anhidridei 4-amino-3-sulfono-ftalică din anhidrida 4-nitroftalică și a acidului 4-amino-3-hidroxi-1-naftalin-sulfonic din 1-nitrozo-2-naftol [39].

Procesul poate fi reprezentat prin reacțiile

$$RNO_2+3Na_2SO_3+H_2O\rightarrow RNH_2+3Na_2SO_4$$
$$2RNO_2+6NaHSO_3+2H_2O\rightarrow 2RNH_2+3Na_2SO_4+3H_2SO_4$$
$$R(H)NO_2+2Na_2SO_3+NaHSO_3\rightarrow R(SO_3Na)NH_2+2Na_2SO_4$$
$$2R(H)NO_2+6NaHSO_3\rightarrow 2R(SO_3H)NH_2+3Na_2SO_4+H_2SO_4$$

Utilizarea *hidrurilor metalice* ca agenți de reducere este limitată la încercări de laborator din considerente economice.

Hidrura de litiu și aluminiu a fost utilizată pentru reducerea nitrobenzenilor la azobenzenii corespunzători, în condițiile unui mare exces de hidrură, temperaturi ridicate și durată mare a procesului. Adăugarea unor cantități catalitice de halogenuri metalice ($MoCl_5$, $TiCl_4$, $TiCl_3$, $TiCl_2$, $CrCl_3$, $FeCl_3$, Cu_2Cl_2, $SnCl_4$, $BiCl_3$, $SbCl_5$. $PbCl_2$) are un efect favorabil asupra reacției [40].

Se citează, de asemenea, folosirea borohidrurii de sodiu în apă și alcool, ca sursă de hidrogen [41]. Prin tratarea unor săruri de platină cu borohidrură de sodiu, în mediu apos sau etanolic, este generat „in situ" un compus catalitic activ, care permite hidrogenarea grupei nitrice cu hidrogenul rezultat prin hidroliza borohidrurii. Randamentele obținute la reducerea unei serii de nitroderivați sînt prezentate în tabelul 5.2 [25].

Tabelul 5.2.

Reducerea unor nitroderivați aromatici cu borohidrură de sodiu, catalizator de platină pe suport de cărbune activ, $t=25°C$

Compusul	Produsul	Randamentul, %
Nitrobenzen	Anilină	91
p-Nitrotoluen	*p*-Toluidină	96
p-Nitroanisol	*p*-Anisidină	88
p-Nitrofenol	*p*-Aminofenol	83
1-Nitronaftalină	1-Naftilamină	91
p-Nitrobenzoat de etil	*p*-Aminobenzoat de etil	92
p-Clornitrobenzen	*p*-Cloranilină	86

Hidratul de hidrazină este un potențial agent de reducere, cu aplicații încă limitate [27, 28, 42]. Într-un brevet de dată recentă este descrisă obținerea *o*-fenilen-diaminei prin reducerea *o*-nitranilinei cu hidrat de hidrazină 70%, la temperatura de 160°C [21].

Hidrogenarea compușilor nitroaromatici cu *oxid de carbon și apă*, în prezența catalizatorilor de rhodiu, la presiuni ridicate (tabelul 5.3) conduce la amine primare [43].

Tabelul 5.3.

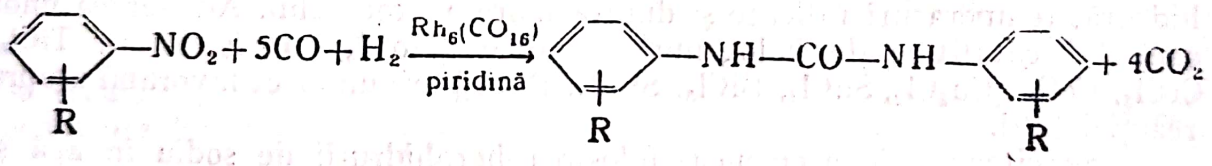
Reducerea catalitică a nitrobenzenului cu oxid de carbon și apă

Catalizatorul	Solventul	Temperatura °C	Presiunea CO, at	Randamentul aminei, %
Rh_2O_3	Piridină	150	120	95
Rh_2O_3	Metanol	150	120	24
Rh_2O_3	Metanol (în absența apei)	150	120	4
$Rh_6(CO)_{16}$	Piridină	55	50	4
$Rh_6(CO)_{16}$	N-Metil-pirolidină	50	50	85
$[Rh(CO)_2Cl]_2$	Piridină	150	120	92
$RhCl_3.3H_2O$	Piridină	150	120	90

Reacția de reducere cu oxid de carbon și apă corespunde ecuației:

$$ArNO_2+3CO+H_2O\rightarrow ArNH_2+3CO_2$$

Dacă în loc de apă se introduce hidrogen, se obțin ca produși derivați substituiți ai ureei:



(R=H, *m* CH_3, *p*-CH_3; *p*-C_6H_5)

În literatură se menționează reducerea nitroderivaților la amine aromatice cu *hidrocarburi*, ca sursă de hidrogen, în prezența diferitelor sisteme catalitice. S-a folosit astfel, pentru reducerea nitrobenzenului metan, amestec metan-etan-propan, *n*-heptan, ciclohexan în prezența unor catalizatori pe bază de nichel, cobalt, cadmiu și crom, amestec butan—butene în prezența oxidului de aluminiu, iar pentru reducerea nitro ilenului s-a folosit ciclohexan în prezența oxizilor de mangan, zinc sau molibden. Randamentele obținute au fost mici, sub 20%. Randamente în jur de 50% s-au înregistrat la reducerea nitrobenzenului cu *n*-hexan și ciclohexan, în prezența cuprului pe suport de Al_2O_3 [8].

Conversii de circa 50% ale nitrobenzenului și selectivitate în anilină de peste 70%, raportată la nitrobenzenul din alimentare, au fost obținute utilizînd metanul ca sursă de hidrogen, în prezența unui catalizator cu funcție dublă, de reformare și hidrogenare. Procesul se bazează pe o reacție de reformare cu abur, urmată de hidrogenarea nitroderivatului:

$$CH_4+2H_2O\rightarrow CO_2+4H_2$$

$$C_6H_5NO_2+3H_2\rightarrow C_6H_5NH_2+2H_2O$$

Catalizatorul utilizat a fost preparat prin amestecarea a doi catalizatori: un catalizator de reformare (American Cyanamid „Aero" tip NR-1) conținînd 20% Ni pe silice și unul de hidrogenare (American Cyanamid „Catan") în raport 1/1, în greutate [44].

Amalgamul de sodiu permite reducerea nitrobenzenului la hidrazobenzen, dar metoda nu se aplică pe scară largă.

Este posibilă, de asemenea, *reducerea fotochimică* a nitroderivaților în solvenți donori de hidrogen, la compușii aminici sau hidroxilaminici corespunzători. S-au redus astfel nitrobenzenul [45—47], 1-nitro-naftalina [48—49), 1-nitro-piridina [50].

Finnegan și Knutson [51] au studiat reducerea fotochimică a unor derivați de nitrobenzen *m*- și *p*-substituiți, în etanol. Randamentele obținute au fost relativ scăzute:

— nitrobenzen→anilină ($\eta=13\%$);
— *p*-nitrobenzoat de etil→*p*-aminobenzoat de etil ($\eta=32\%$);
— *m*-nitrobenzoat de etil→*m*-aminobenzoat de etil ($\eta=24\%$);
— *p*-nitrobenzoat de *t*-butil→*p*-aminobenzoat de *t*-butil ($\eta=52\%$);
— *p*-nitroacetofenonă→*p*-aminoacetofenonă ($\eta=16\%$).

Hashimoto și Kano [52] au investigat reducerea fotochimică a unor nitrobenzeni monosubstituiți $XC_6H_4NO_2$ (X=*p*-NO_2, *p*- și *m*-CN, *p*- și *m*-$COOC_2H_5$, *p*- și *m*-COOH, *p*-CH_3, *p*-OCH_3), în alcool izopropilic, sub acțiunea radiațiilor luminoase de lungimi de undă cuprinse între 313 și 366 nm, și a azobenzenului la hidrazobenzen [53], în alcool izopropilic.

5.2.5. REDUCEREA CATALITICĂ

Gruparea nitrică din nucleul benzenic se reduce foarte ușor prin hidrogenare catalitică. Reducerea catalitică cu hidrogen a căpătat o importanță primară ca metodă de obținere a aminelor aromatice de mare tonaj, înlocuind în multe cazuri procedeul Béchamp. Procedeul de hidrogenare catalitică prezintă avantajul accesibilității materiilor prime, randamentelor ridicate și lipsei produselor secundare. Principalele amine obținute prin acest procedeu sînt:

— anilină din nitrobenzen;
— toluilendiamine din dinitrotolueni;
— *m*-fenilendiamină din *m*-dinitrobenzen;
— acizi aminobenzoici din acizi nitrobenzoici.

Hidrogenarea catalitică a derivaților nitrici se poate realiza în fază lichidă sau în fază de vapori, în strat fix sau strat fluidizat de catalizator.

Reducerea catalitică în fază de vapori este aplicată numai la compușii nitrici care pot fi evaporați și rămîn stabili la temperaturi relativ ridicate.

Scanned with OKEN Scanner

În cazul derivaților di- și polinitrici tensiunile de vapori mici și instabilitatea termică impun folosirea metodei de hidrogenare în fază lichidă.

Catalizatorii folosiți la hidrogenarea nitrobenzenului sînt, de obicei, metale pe suport: cupru, nichel, rodiu, paladiu, platină, ruteniu, cadmiu, molibden, vanadiu, aluminiu, wolfram [10,18,22, 38, 54—60]. Dintre aceștia, catalizatorii de cupru sînt, de departe, cei mai folosiți, datorită, în special, stabilității sub diferite forme: amestec de cupru cu oxid de calciu (10%), carbonat de cupru cu soluție de silicat de sodiu 50% impregnată pe piatră ponce, azotat de cupru și amoniu, cupru precipitat pe piatră ponce. Rezultate bune se obțin și cu catalizatori de nichel în formă fin divizată, în amestec cu oxizi de vanadiu și aluminiu sau amestec azotat de nichel —sulfat de nichel. Se citează, de asemenea, catalizatori preparați din argint, cobalt, cobalt —molibden, cobalt—mangan, crom, bariu cu promotor crom, fier, tungsten, ceriu, uraniu, staniu și hidroxid de calciu [54]. Desigur, nu există un catalizator universal valabil pentru toate reducerile. Alegerea catalizatorului adecvat pentru un anume proces este funcție de natura substratului și produsului dorit, precum și de condițiile de reacție. De asemenea, cantitatea de catalizator influențează considerabil desfășurarea procesului, acționînd atît asupra vitezei de reacție cît și selectivității.

5.3. FACTORII CARE INFLUENȚEAZĂ AMINAREA PRIN REDUCERE

5.3.1. FACTORI TERMODINAMICI

Pentru reacția de hidrogenare a nitrobenzenului la anilină în fază gazoasă, pe catalizatori de cupru și nichel cu cadmiu drept promotor, s-a calculat constanta de echilibru în termeni de coeficienți de fugacitate [54]

$$C_6H_5NO_2 + 3H_2 \rightarrow C_6H_5NH_2 + 2H_2O$$

$$K_v = \frac{(K_v)_{NH_2}(K_v)^2_{H_2O}}{(K_v)_{NO_2}(K_v)^3_{H_2}} \qquad (5.1)$$

Reprezentarea grafică a termenului K_v în funcție de temperatură și presiune este dată în figura 5.1.

Se observă că K_v este egal cu unitatea pe întreg domeniul de temperaturi, la presiunea atmosferică. Influența temperaturii asupra conversiei la echilibru este prezentată în figura 5.2.

În cazul reducerii nitrobenzenului cu metan, în prezența unui catalizator bifuncțional (reformare și hidrogenare), constanta de echilibru pentru reacția de reformare :

Scanned with OKEN Scanner

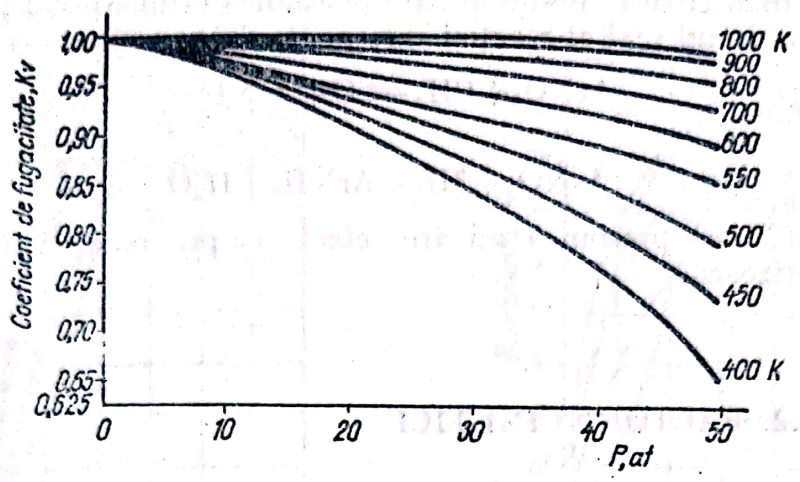


Fig. 5.1. Variația constantei K_v cu presiunea și temperatura pentru reacția de hidrogenare a nitrobenzenului.

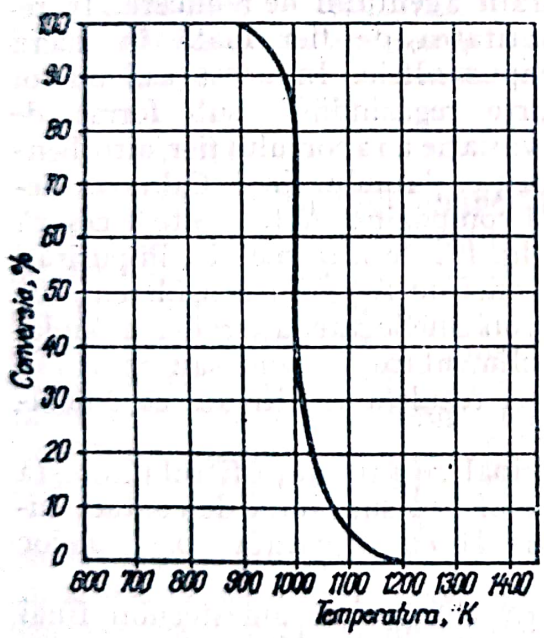


Fig. 5.2. Efectul temperaturii asupra conversiei de echilibru.

$$K_1 = \frac{[CO_2]\,[H_2]^4}{[CH_4][H_2O]^2} \qquad (5.2)$$

are valoarea de $3{,}55 \cdot 10^7$ la 270°C și de $1{,}66 \cdot 10^{-5}$ la 327°C [44].
S-a găsit că echilibrul reacției de reformare este favorizat de scăderea presiunii. Pe măsura creșterii presiunii, crește și cantitatea de metan netransformat. Echilibrul defavorabil la presiuni ridicate poate fi ameliorat prin mărirea raportului abur/metan sau prin ridicarea temperaturii de reacție. Din punct de vedere teoretic, reacția de hidrogenare este favorizată de presiune, dar practic echilibrul este suficient de favorabil, încît presiunea

să nu fie variabilă critică. Modul în care presiunea influențează procesul depinde de mecanismul real al reacției care poate decurge pe două căi :

$$ArNO_2 + CH_4 \rightarrow CO + ArNH_2$$

sau

$$ArNO_2 + 3H_2 \rightarrow ArNH_2 + H_2O$$

În primul caz, presiunea nu are efect asupra reacției, în cel de al doilea o favorizează.

5.3.2. FACTORI CINETICI

5.3.2.1. Reducerea cu fier în mediu de electrolit

5.3.2.1.1. Influența cantității și calității agentului de reducere. În reducerile cu fier în mediu de electrolit cantitatea de fier luată în lucru este de aproximativ 2 moli Fe pe mol compus nitric. În acest caz nu tot fierul se consumă pentru reducere, o parte regăsindu-se sub formă de hidroxid feros. După Groggins [39,] o mică variație a raportului fier/nitrobenzen determină variații marcante ale compoziției șlamului final. Calitatea fierului folosit afectează, de asemenea, această compoziție. Astfel, este necesară utilizarea piliturii sau strujiturii de fontă, lipsită de alte metale, impurități și grăsimi. Introducerea de cantități prea mici de fier, din considerente de economie, nu este justificată întrucît apar probleme legate de scăderea randamentului, chiar în condițiile adăugării suplimentare de acid sau aportului termic mărit ; în plus, șlamul de oxizi de fier rezultat se filtrează cu dificultate.

Întrucît reacția se desfășoară în principal pe suprafața fierului, acesta trebuie să fie destul de fin divizat pentru a oferi o suprafață de contact suficientă. Viteza de reacție este proporțională cu suprafața particulelor de fier.

Natura electrolitului influențează atît compoziția amestecului final de oxizi cît și randamentul în amină.

Studiind reducerea *o*-nitroetilbenzenului la *o*-etilanilină, cu pilitură de fier în mediu de electroliți (LiX, NaX, KX, NH_4X, BeX_2, MgX_2, CaX_2, FeX_2, în care X=Cl, NO_3, $1/2SO_4$, CH_3COO, HCOO), cercetători polonezi [61] au stabilit că randamentul maxim se obține cu NH_4Cl (fig. 5.3. și 5.4).

Se observă randamentele superioare obținute cu săruri de amoniu (98% în prezența NH_4Cl), comparativ cu sărurile de fier. Concentrația electrolitului favorabilă randamentului maxim se situează în jurul valorii 0,8N.

Influența concentrației electrolitului asupra vitezei de reacție, între limitele 0,8—2,7 N, nu este semnificativă ; totuși, la scăderea acestuia sub 0,8 N viteza de reacției se micșorează brusc [63].

Scanned with OKEN Scanner

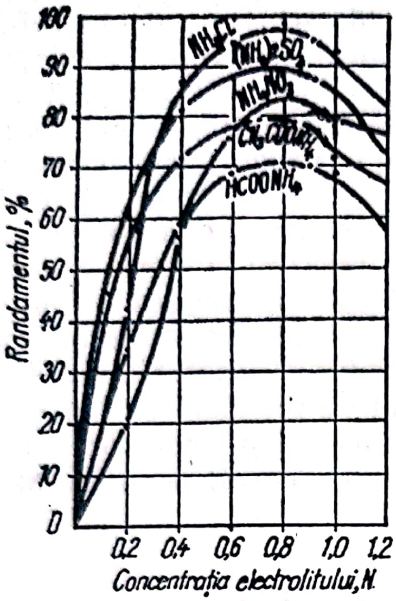


Fig. 5.3. Variația randamentului în *o*-etilanilină cu concentrația electrolitului, pentru diferite săruri de amoniu.

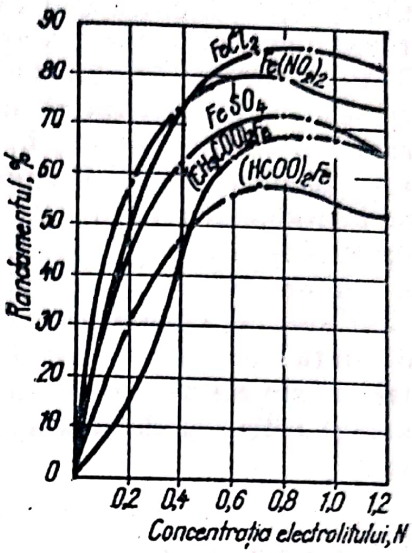


Fig. 5.4. Variația randamentului în *o*-etilanilină cu concentrația electrolitului, pentru diferite săruri de fier.

5.3.2.1.2. Influența temperaturii. În general, reducerea cu fier în mediu de electrolit are loc la temperaturi apropiate de temperatura de fierbere a amestecului. Creșterea temperaturii mărește viteza de reacție. Variația temperaturii determină, de asemenea, modificarea culorii amestecului de oxizi: galben-deschis (60—70°C), galben roșcat (75—84°C), brun roșcat (85—95°C), negru (100°C) [62]. Datorită exotermicității reacției, apare necesitatea asigurării unui schimb termic eficient pentru menținerea temperaturii între limitele prescrise. În cazul aminelor volatile, excesul de căldură este eliminat sub forma căldurii latente de vaporizare a aminei ce refluxează.

5.3.2.1.3. Influența agitării. Viteza de rotație a agitatorului prezintă importanță, în special datorită acțiunii de suspendare a pariculelor de metal în mediul de reacție, deoarece sedimentarea acestora are ca rezultat descreșterea suprafeței disponibile pentru reacție. Intensitatea agitării influențează, de asemenea, viteza de difuzie a reactanților spre suprafața de reacție, dispersia fazelor lichide eterogene, transferul de masă între aceste faze, eliminarea excesului de căldură și uniformizarea temperaturii amestecului.

Dacă se atinge suspendarea completă a masei de reacție și suprafața disponibilă este utilizată integral, creșterea vitezei de agitare nu mai influențează viteza de reacție.

5.3.2.1.4. Influența cantității de apă. Cantitatea de apă adăugată în mediul de reacție prezintă importanță pentru creșterea fluidității masei, îmbunătățirea agitării și, implicit, facilitarea schimbului termic. Din această rațiune, se utilizează cantități ce depășesc necesarul teoretic. În ca-

zul în care compusul nitric conține o grupă funcțională ce-i conferă solubilitate, de exemplu grupă sulfonică sau carboxilică, cantitatea de apă adăugată este cu mult mai mare, ajungînd chiar la 50 pînă la 100 moli per mol compus nitric. Totuși, diluația exagerată are un efect defavorabil asupra procesului în sensul scăderii concentrației componentelor și productivității aparatului.

În cazul în care reducerea în sistemul apos este extrem de lentă sau cînd amina rezultată poate fi izolată numai prin extracție cu solvent, devine necesară introducerea unui solvent adecvat, miscibil cu apa. S-a dovedit că adăugarea de metanol, etanol sau piridină favorizează reacția în ceea ce privește uniformizarea mediului și mărirea vitezei procesului. Procedeul se aplică, în special, la reducerea compușilor nitrici greu solubili și reductibili.

În afara factorilor menționați, procesul de reducere cu fier în mediu de electrolit este influențat, de asemenea, de modul și viteza de alimentare a produsului nitric și de adăugarea, dacă este cazul, a unui agent de emulsionare.

5.3.2.2. Reducerea cu zinc în mediu alcalin

5.3.2.2.1. Influența cantității și calității agentului de reducere. În reducerile cu zinc în mediu alcalin se lucrează cu exces de zinc (15—50%) față de ecuația stoichiometrică globală (cap. 5.2.2.). Excesul mai mare de agent de reducere poate determina scindarea moleculei de hidrazoderivat în două molecule de aril-amină. Obținerea unui randament bun în hidrazoderivat este condiționată de puritatea zincului (minimum 75%, valori optime cuprinse între 85 și 92%). Scăderea purității conduce la micșorarea randamentului și la creșterea exagerată a necesarului de agent de reducere. Prezența unor impurități metalice în zinc afectează în mod diferit procesul: fierul inhibă reacția, în timp ce plumbul (pînă la 2,5%) pare să îmbunătățească randamentul, să scadă timpul de reacție și să contracareze efectul fierului [39]. Pentru a asigura o suprafață de contact suficientă, zincul se folosește sub formă de pulbere.

Cantitatea de hidroxid folosită este cu mult mai mică decît cea teoretic necesară (2—10%), fapt explicabil prin regenerarea acestuia în timpul reacției.

5.3.2.2.2. Influența temperaturii. Menținerea temperaturii între limitele prescrise este esențialmente necesară datorită posibilității scindării la arilamină. În general, temperatura de reacție este mai scăzută în faza de reducere pînă la azoderivat și mai ridicată în faza de reducere la hidrazoderivat.

În menținerea temperaturii optime, dozarea pulberii de zinc este un factor determinant, adăugarea prea rapidă și în cantități peste valorile prescrise avînd ca rezultat pierderea controlului asupra reacției și formarea arilaminei primare.

5.3.2.2.3. Influența solventului. În unele cazuri pentru moderarea activității sistemului reducător și evitarea formării de aril-amină, se introduc solvenți miscibili cu apa, cum ar fi alcoolul metilic sau alcoolul etilic. De asemenea, în cazul în care apare o creștere bruscă de temperatură dato-

Scanned with OKEN Scanner

rită adaosului necorespunzător de zinc, o cantitate suplimentară de apă, introdusă în sistem, permite readucerea procesului la parametrii prescriși.

5.3.2.2.4. **Influența agitării.** Influența agitării asupra procesului este similară cu cazul reducerii cu fier în mediu de electrolit.

5.3.2.3. Reducerea cu polisulfuri

5.3.2.3.1. **Influența concentrației reactantilor.** Studiul cinetic al reducerii nitrobenzenilor cu disulfură de sodiu în soluție de metanol [63] a relevat faptul că viteza de reaație este proporțională cu concentrația nitroderivatului și pătratul concentrației disulfurii de sodiu. De asemenea, constanta de viteză crește liniar cu concenția hidroxidului de sodiu (fig. 5.5.).

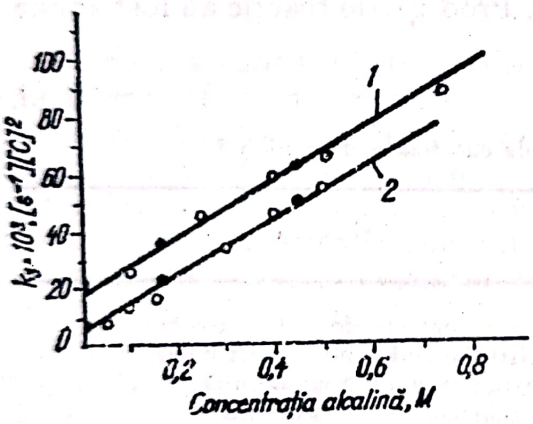


Fig. 5.5. Influența concentrației hidroxidului asupra constantei de viteză la reducerea nitrobenzenului cu disulfură de sodiu, la două concentrații diferite ale metanolului: 40% *(1)* și 70% *(2)*; o — hidroxid de sodiu; ● — hidroxid de potasiu.

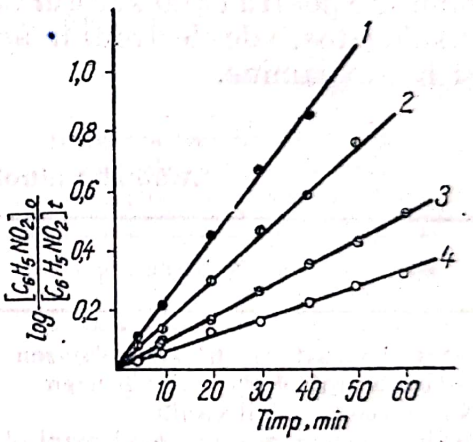


Fig. 5.6. Influența concentrației hidroxidului asupra conversiei nitrobenzenului la reducerea cu disulfură de sodiu în soluție de metanol 40%. Condiții inițiale: t = 50°C; $[Na_2S_2]$ = 0,1125 M; $[C_6H_5NO_2]$ = 0,025 M; [NaOH]= 0,500 M *(1)*; 0,250 M *(2)*; 0,10 M *(3)*; fără *(4)*.

Influența concentrației hidroxidului de sodiu asupra conversiei este prezentată în figura 5.6.

Creșterea conținutului de apă a soluției metanolice are un efect favorabil asupra reacției, în special în sensul accelerării vitezei.

5.3.2.3.2. **Influența temperaturii.** Dependența de temperatură a vitezei de reacție este de tip Arrhenius [63, 64]. Valoarea temperaturii optime este specifică pentru fiecare caz în parte, de la temperatura camerei pînă la cea de reflux [39].

5.3.2.4. Reducerea catalitică

5.3.2.4.1. Influența naturii și cantității de catalizator. Natura catalizatorului de hidrogenare folosit este în strînsă corelație cu natura substratului. Astfel, în cazul hidrogenării dinitrobenzenului la *m*-fenilendiamină, în fază lichidă s-a stabilit că, catalizatorii de platină și de paladiu au activități similare, în timp ce sulfura de platină și catalizatorii de nichel sînt mai puțin activi [65].

Studiul reducerii competitive a nitrobenzenului și nitrobenzenilor *p*-substituiți ca catalizatori pe bază de nichel a indicat afinități diferite ale compușilor nitrici față de catalizatori. Studiul a fost efectuat cu Ni Raney și catalizatori Urushibara A (U-Ni-A) [66], preparat din pulbere de zinc și clorură de nichel ($NiCl_2 \cdot 6H_2O$) [67, 68].

În toate sistemele studiate (tabelul 5.4) compusul nitric aromatic conținînd o grupă atrăgătoare de electroni în poziție para are o mai mare afinitate pentru catalizatorul de nichel decît nitroderivatul conținînd o grupă respingătoare de electroni în aceeași poziție. Produșii de reacție au fost amine și hidroxilamine.

Tabelul 5.4.

Afinitatea nitrobenzenilor față de catalizatorii de nichel

Ni Raney	U—Ni—A
p-Nitrobenzoat de etil > Nitrobenzen	*p*-Nitrobenzoat de etil > Nitrobenzen
p-Nitrobenzaldehidă > Nitrobenzen	*p*-Nitrobenzaldehidă > Nitrobenzen
Nitrobenzen > *p*-Nitroanilină	Nitrobenzen > *p*-Nitroanilină
p-Nitrobenzoat de etil > *p*-Nitroanisol	Nitrobenzen > *p*-Nitrofenol

Alegerea catalizatorului adecvat pentru un anumit proces depinde și de modul de acțiune al acestuia. Astfel, s-a arătat că, pe catalizatorul de nichel, viteza procesului depinde de viteza de activare a hidrogenului, în timp ce pe catalizator de platină factorul determinant de viteză este activarea compusului nitric. Se poate afirma, deci, că hidrogenuarea compușilor nitrici puternic absorbiți va decurge mai ușor pe catalizator de platină, în timp ce pentru compușii mai slab adsorbiți catalizatorul de nichel va da rezultate mai bune.

În ultimul timp s-au propus sisteme catalitice alcătuite dintr-un catalizator de activare a hidrogenului molecular și un catalizator de transport al acestuia (chinone) [69]. Se pare că introducerea catalizatorului transportor de hidrogen are un efect deosebit de favorabil asupra reacției. Astfel, viteza reacției de reducere a unor nitroderivați (nitrobenzen, *o*- și *p*-nitrotolueni, *o*-clornitrobenzen) cu catalizator Adams (oxid de platină) crește de 30 ori în prezența antrachinon-2-sulfonatului de sodiu [12].

Modul în care cantitatea de catalizator influențează conversia în cazul hidrogenării nitrobenzenului la anilină este ilustrat în figura 5.7. [54].

Scanned with OKEN Scanner

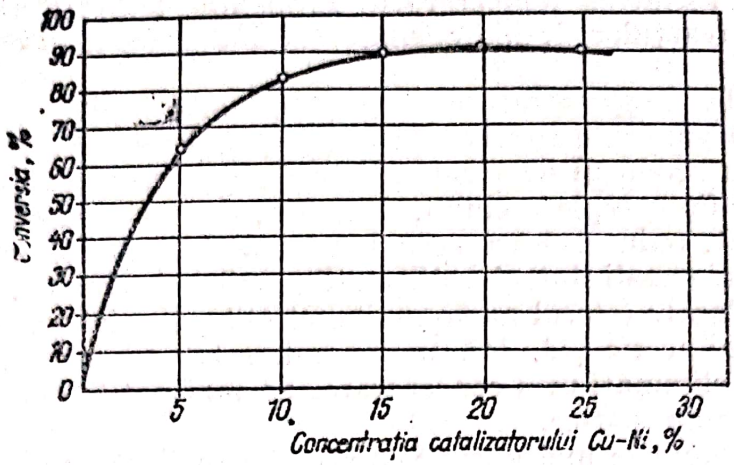


Fig. 5.7. Efectul concentrației catalizatorului Cu—Ni asupra conversiei la hidrogenarea nitrobenzenului (t=302°C, Cu/Ni=1/1 pe azbest ca suport).

Creșterea cantității de catalizator într-o reducere are efect mai mult decît liniar asupra vitezei. Astfel, dublarea acestuia poate determina o creștere de cinci pînă la zece ori a vitezei de reacție [32]. Alte rezultate obținute în reducerea nitrobenzenului la anilină, în cataliză omogenă [catalizator bis- (acetilacetonat) de paladiu în piridină], prezentate în tabelul 5.5 [70], precum și reducerea dinitrotoluenului și *m*-dinitrobenzenului pe catalizator de paladiu (fig. 5.8) [65], confirmă această concluzie.

Totuși, peste o anumită limită, creșterea concentrației catalizatorului nu mai influențează semnificativ procesul [71, 72].

Tabelul 5.5

Influența concentrației catalizatorului asupra vitezei de hidrogenare a nitrobenzenului

Concentrația catalizatorului, mmol	Absorbția de hidrogen, ml/min
0.08	0
0.16	2
0.25	5
0,35	10
,45	22
,80	26

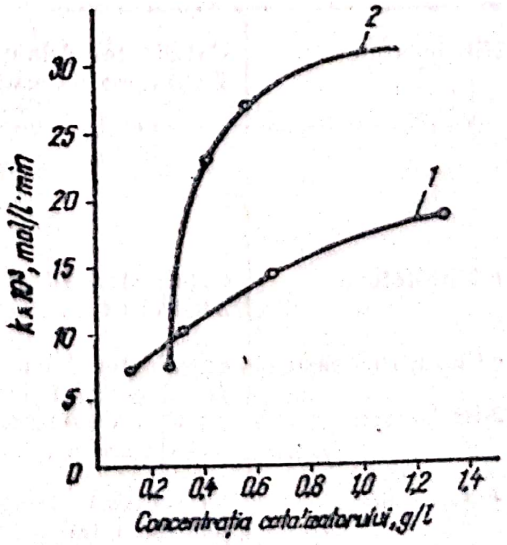


Fig. 5.8. Influența concentrației catalizatorului asupra constantei de viteză la hidrogenarea dinitrotoluenului (curba *1*) și *m*-dinitrobenzenului (curba *2*).

Scanned with OKEN Scanner

5.3.2.4.2. Influența temperaturii. Influența temperaturii și presiunii asupra vitezei reacțiilor de hidrogenare catalitică va fi discutată în cap. 5.5.4.

5.3.2.4.3 Influența solventului. Hidrogenarea în fază lichidă poate fi efectuată într-o varietate de solvenți. Solvenții se utilizează pentru a dizolva reactanții și/sau produsul de reacție. Nu este, însă, neapărat necesar ca nitroderivatul să fie complet solubil, deoarece, dacă amina obținută este solubilă în solvent, reducerea va avea loc imediat ce amina intră în soluție. Solvenții cei mai uzuali sînt alcoolii metilic, etilic și propilic, dimetilformamida și metilcelosolv (eterul monometilic al etilenglicolului). Se mai citează folosirea acidului acetic [73, 74]. În general, solvenții folosiți sînt miscibili cu apa și pot fi eliminați prin concentrare. Se mai pot folosi drept solvenți și hidrocarburile aromatice.

Apa ca atare este mai puțin folosită. S-a realizat cu succes reducerea acizilor nitrosulfonici la derivații aminosulfonici corespunzători în soluție apoasă, pe catalizator de nichel [75].

Alegerea solventului adecvat pentru un anumit proces depinde de mai mulți factori, printre care costul acestora, ușurința prelucrării masei de reacție obținute și efectele solventului asupra vitezei de reacție. Modul în care natura solventuliui influențează viteza de reacție este ilustrat, pentru diferite sisteme, în tabelele 5.6. [12] și 5.7 [65].

Se menționează și posibilitatea utilizării aminelor ca solvent, dar rezultatele obținute nu par a fi satisfăcătoare [65].

Tabelul 5.6.

Influența solventului asupra vitezei de hidrogenare catalitică a unor nitroderivați aromatici

Nitroderivatul aromatic	Sistemul catalitic	Solventul	Viteza de absorbție a hidrogenului, ml/min
Nitrobenzen	Catalizator Adams+antrachinon-2-sulfonat de sodiu	Apă-etanol (1/1)	25
		Apă	22
		Etanol absolut	—
		Nitrobenzen	5,2
		Anilină	0,7
		Apă—anilină (1/1)	14
		Apă—anilină (9/1)	22
		Apă—benzen (4/1)	31
p-Nitrotoluen	Catalizator Adams+antrachinon-2-sulfonat de sodiu	Apă—etanol (1/1)	36
		Apă	3
		Apă—benzen (2/1)	7,3
o-Clornitrobenzen	Catalizator Adams+antrachinon-2-sulfonat de sodiu	Apă—etanol (1/1)	28
		Apă	3,2
Nitrobenzen	Ni Raney+antrachinon-2-sulfonat de sodiu	Apă—etanol (1/1)	24
		Apă	16
		Apă—benzen (2/1)	22
p-Nitrotoluen	Ni Raney+antrachinon-2-sulfonat de sodiu	Apă—benzen (2/1)	9,8
		Apă	2,6

Scanned with OKEN Scanner

La hidrogenarea în fază lichidă, influența *p*H-ului asupra reacției depinde de natura și cantitatea de catalizator, natura solventului și a substratului. Într-un studiu referitor la efectele solventului asupra hidrogenării nitroderivaților pe catalizator oxid de platină, Adams și colaboratării [73] au găsit că adăugarea hidroxidului de sodiu are un efect net de otrăvire. Yao și Emmeti [76] au stabilit că viteza de reducere cu hidrogen a nitroderivaților, tot pe catalizator Adams, crește în ordinea: soluție neutră <soluție alcalină< soluție acidă <acid acetic glacial.

Tabelul 5.7.

Influența, solventului asupra vitezei de hidrogenare a *m*-dinitrobenzenului (*k* = constanta vitezei reacției de ordin zero)

Catalizatorul	Solventul	$k.10^3$, mol/l.min
Pd pe cărbune	Benzen	24
	Toluen	25
	Xilen	21
	Metanol	24
	2-Propanol	22
	Apă	4
Pd pe alumină	Benzen	28
	Toluen	28
	Metanol	26

5.4. TERMODINAMICA AMINĂRII PRIN REDUCERE

Procesele de aminare prin reducerea sînt exoterme. Modul de calcul al efectelor termice pentru diferitele tipuri de reacții de reducere a fost prezentat în volumul I al acestei lucrări (cap. 5.5.2.4) [77].

Valorile principalelor măriri termodinamice necesare efectuării calculelor au fost prezentate anterior (cap. 2.4 pentru derivații nitrici și cap. 4.4 pentru derivații aminici). În tabelele 5.8 și 5.9 sînt prezentate alte date termodinamice pentru compuși implicați în reacții de reducere.

Tabelul 5.8.

Proprietăți termodinamice ale unor compuși rezultați în reacții de reducere

Compusul aromatic (starea)	Formula	Energia liberă de formare, ΔG_f^0, kcal/mol	Căldura de formare ΔH_f^0, kcal/mol	Căldura de combustie, $-\Delta H_c$, kcal/mol	Entropia, S_{298}^0, cal/mol grd.
Azobenzen (s)	$C_{12}H_{10}N_2$	—	84,5	1 554,6	—
Hidrazobenzen (s)	$C_{12}H_{12}N_2$	—	50,4	1 588,8	—

Tabelul 5.9.

Capacități calorice molare ale unor compuși rezultați în reacții de reducere

Compusul aromatic	Formula	C_p, cal/mol grd	Intervalul de temperatură, °C
Acid *o*-aminobenzoic	$C_7H_7O_2N$	34,79+0,186 *t*	85—p.t.
Acid *m*-aminobenzoic		34,66+0,167 *t*	120—p.t.
Acid *p*-aminobenzoic		39,31+0,120 *t*	128—p.t.

Scanned with OKEN Scanner

Pentru reacția de hidrogenare catalitică a nitrobenzenului la anilină $\Delta H_r = -106{,}6$ kcal/mol la 293 K [78]. Ecuația de variație a mărimii ΔH_r cu temperatura, stabilită de Rihani, Narayanan și Doraiswamy [53] are forma

$$\Delta H_r^0 = -15{,}04T + 1{,}725 \cdot 10^{-2}T^2 - 1{,}127 \cdot 10^{-5}T^3 + 3{,}0 \cdot 10^{-9}T^4 - 108{,}961 \quad (5.3)$$

Un studiu amplu asupra proprietăților termodinamice ale anilinei (entalpie și entropie) a fost publicat de cercetători indieni [79]. Calculele au fost efectuate pentru un domeniu larg de temperaturi și presiuni : 390—850 K și 0,1—200 at.

5.5. CINETICA AMINĂRII PRIN REDUCERE

5.5.1. REDUCEREA CU FIER ÎN MEDIU DE ELECTROLIT

Studiul cinetic al reacției de reducere Béchamp s-a bucurat de puțină atenție, lucrările apărute fiind în număr redus și publicate cu mulți ani în urmă. În această privință este edificator faptul că pînă în 1956 nu sînt semnalate date sistematice privitoare la viteza de reacție.

Yaggi și colab. exprimă viteza de reacție a reducerii Béchamp ca viteză de consum a nitroderivatului pe unitate de suprafață de fier activ [62] :

$$r = -\frac{1}{A_T}\frac{dN_\tau}{d\tau} = -\frac{1}{a_T}\frac{d\varphi}{d\tau} = -\frac{1}{a_p + a_w}\frac{d\varphi}{d\tau} \quad (5.4)$$

unde : r reprezintă vizteza de reacție globală, mol/cm^2. min ;
τ—timpul de reacție, min ;
$A_T = A_p + A_w$—aria suprafeței totale a fierului ce reacționează la momentul τ, cm^2 ;
A_p—aria suprafeței particulelor de fier la momentul τ, cm^2 ;
A_w—aria pereților interiori ai vasului de reacție plus aria suprafeței axului de fier al agitatorului care este în contact cu amestecul de reacție, cm^2 ;

$$\varphi = \frac{N\tau}{N_0},$$

$$a_T = \frac{A_T}{N_0} = a_p + a_w ;$$

$$a_p = \frac{A_p}{N_0} ;$$

$$a_w = \frac{A_w}{N_0}$$

unde : N_o reprezintă numărul inițial de moli de nitroderivat ;

N_τ—numărul de moli de nitroderivat nereacționat la momentul τ.

Rezultatele experimentale obținute au demonstrat că viteza de reacție este proporțională cu aria suprafeței particulelor de fier.

Energia de activare pentru această reacție este de $3{,}66 \cdot 10^3$ cal/mol, în domeniul vitezei de ordin zero (fig. 5.9).

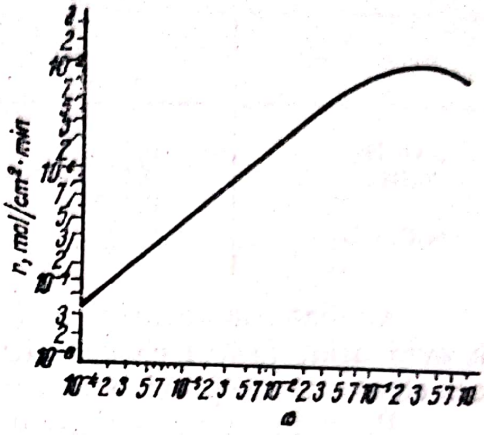


Fig. 5.9. Reprezentarea vitezei de reacție standard funcție de raportul N_τ/N_0 pentru reducerea nitrobenzenului la anilină prin procedeul Béchamp.

Viteza de reacție standard a fost calculată cu ajutorul ecuației (5.4) pe baza datelor experimentale obținute în următoarele condiții: temperatură 100°C, presiune atmosferică, număr de rotații ale agitatorului pe minut=1100, concentrația $[Cl^-]=0{,}86$ N și raport molar apă la nitroderivat 10.

Se observă că în perioada inițială pînă la o valoare $\varphi=0{,}1$ curba de viteză corespunde unei cinetici de ordin zero. În partea finală a reacției curba prezintă o scădere care poate fi corelată în mare cu o cinetică de ordin unu.

La valori ale raportului molar apă/nitroderivat mai mari de 6—7 viteza de reacție este aproximativ constantă, independent de variația acestuia.

5.5.2. REDUCEREA CU SULFURI

Deși, după cum s-a arătat, reducerea cu sulfuri prezintă importanță din punct de vedere industrial, studiile cinetice sînt relativ puține [63, 64, 80, 81]. Astfel, după studiul cinetic al lui Goldschmidt, apărut în anul 1910 [82], următoarea lucrare apare abia în 1960 [63]. Lucrările apărute după 1960 aparțin în majoritate cercetătorilor japonezi.

Studiul cinetic al reducerii nitrobenzenului și unor benzeni substituiți cu disulfură de sodiu în soluție apoasă de metanol,

$$ArNO_2 + Na_2S_2 + H_2O \rightarrow ArNH_2 + Na_2S_2O_3$$

a indicat o dependență a vitezei de reacție de concentrația nitrobenzenului și pătratul concentrației disulfurii de sodiu [68]

$$-\frac{d[ArNO_2]}{d\tau} = k_3[ArNO_2][Na_2S_2]^2 \qquad (5.5)$$

adică o cinetică globală de ordinul trei.

Constantele de viteză obținute în soluție apoasă de metanol 70%, la temperatura de 50°C, sînt cuprinse în tabelul 5.10.

Tabelul 5.10.

Constantele de viteză de ordinul trei pentru reducerea unor nitrobenzeni cu disulfură de sodiu

Substituentul	Concentrațiile inițiale, M.			$k_3 \cdot 10^2$, $s^{-1} \cdot M^{-2}$,
	Na_2S_2	$ArNO_2$	NaOH	
p-OCH_3	0,1125	0,0163	0,500	7,17
p-CH_3	0,1125	0,0182	0,500	14,5
H	0,1125	0,0250	0,500	53,3
m-$COCH_3$	0,075	0,0152	0,100	174
H	0,075	0,025	0,100	13,6

Analiza comparativă a efectului substituenților asupra vitezei de reacție a evidențiat faptul că substituenții electronodonori micșorează viteza, iar cei electronoacceptori o măresc.

Pentru reducerea nitrobenzenului valorile energiei de activare și factorului de frecvență sînt

$$E = 16{,}35 \text{ kcal/ ol};$$

$$A = 4{,}57 \cdot 10^8 \text{ l}^2 \text{ mol}^{-2}\text{s}^{-1}$$

O cinetică globală de ordinul trei a fost stabilită și pentru reacțiile de reducere a *m*-nitrobenzen sulfonatului de sodiu cu hidrosulfură de sodiu, și, respectiv, cu monosulfură de sodiu [64]:

$$4ArNO_2 + 6NaSH + H_2O \rightarrow 4ArNH_2 + Na_2S_2O_3$$
$$4ArNO_2 + 6Na_2S + 7H_2O \rightarrow 4ArNH_2 + 3Na_2S_2O_3 + 6NaOH$$

Ecuațiile de viteză au forma:

$$\frac{d[ArNH_2]}{d\tau} = k[ArNO_2][NaSH]^2 \qquad (5.6)$$

$$\frac{d[ArNH_2]}{d\tau} = k(ArNO_2][Na_2S]^2$$

În tabelul 5.11 sînt prezentate comparativ valorile constantelor de viteză pentru reducerea *m*-nitrobenzensulfonatului de sodiu.

Tabelul 5.11.

Constantele de viteză ale reacțiilor de reducere a *m*-nitrobenzensulfonatului de sodiu cu Na_2S și NaSH

Agentul de reducere	Concentrațiile inițiale, M, 10^3		Temperatura, °C	Constanta de viteză aparentă, k, $l^3 \cdot mol^{-3} \cdot min^{-3}$
	$ArNO_2$	Agent de reducere		
NaSH	3,50	7,19	35	2,47
NaSH	3,50	7,19	30	1,62
Na_2S	1,56	5,63	35	2,79
Na_2S	2,18	6,51	30	2,11

Scanned with OKEN Scanner

La reducerea *m*-nitrobenzensulfonatului de sodiu cu monosulfură de sodiu s-a observat existența unei perioade de inducție care nu se datorește compusului nitric, ci agentului de reducere. Capacitatea de reducere a monosulfurii ca atare este mică și reducerea are loc cu greutate. Faptul că perioada de inducție poate fi scurtătă prin iradiere cu lumină ultravioletă sau prin adăugare de persulfat de potasiu sau a unor inițiatori radicalici (azoizobutironitril, clorură ferică, persulfat de potasiu) a sugerat dimerizarea, prin oxidare radicalică, a ionului sulfură [80]

$$Fe^{3+} + 2S^{2-} \rightarrow Fe^{2+} + 2S^{\cdot-}$$

$$S_2O_8^{2-} + S^{2-} \rightarrow SO_4^{2-} + SO_4^{\cdot-} + S^{\cdot-}$$

$$SO_4^{\cdot-} + S^{2-} \rightarrow SO_4^{2-} + S^{\cdot-}$$

$$2S^{\cdot-} \rightarrow (S—S)^{2-}$$

Această supoziție a fost confirmată prin studii de rezonanță electronică de spin [83].

5.5.3. REDUCEREA LA HIDRAZODERIVAȚI. TRANSPOZIȚIA BENZIDINICĂ

Conform ecuațiilor treptelor succesive de reducere pînă la hidrazobenzen (pag. 242), în mediu alcalin arilhidroxilamina reacționează cu compusul nitrozic, conducînd la azoxiderivat. Acumularea arilhidroxilaminei în proces trebuie să fie evitată datorită posibilității transformării acesteia în amină, proces nedorit în acest caz. Condițiile de reducere folosite trebuie să favorizeze la maximum reacția de obținere a azoxiderivatului. S-a stabilit [2] că viteza cuplării azoxi crește cu creșterea concentrației alcaliilor și cu temperatura. Din această rațiune, în prima fază de reducere concentrația hidroxidului poate ajunge pînă la 60%. Pentru cea de a doua fază de reducere cu pulbere de zinc, viteza de reacție optimă se realizează la concentrații mai scăzute ale hidroxidului (în jur de 25%).

Sub influența unui acid mineral, hidrazoderivatul suferă o transpoziție intramoleculară, trecînd în *p*, *p'*-diamină (compus benzidinic) [2]

$$C_6H_5NH—NH—C_6H_5 + H^+ \leftrightarrows C_6H_5\overset{+}{N}H_2—NHC_6H_5$$

$$C_6H_5\overset{+}{N}H_2—NHC_6H_5 + H^+ \leftrightarrows C_6H_5\overset{+}{N}H_2—\overset{+}{N}H_2C_6H_5$$

$$C_6H_5\overset{+}{N}H_2—\overset{+}{N}H_2C_6H_5 \xrightarrow{\text{lent}} NH_2C_6H_4—C_6H_4NH_2 + 2H^+$$

Forța motoare a acestei transpoziții este respingerea electrostatică dintre cele două sarcini pozitive învecinate [2, 84]. Se citează, însă, și exemple de transpoziții via intermediar monoprotonat, cu sarcina pozitivă distribuită

între atomii de carbon orto şi para ai unei jumătăţi de moleculă, cealaltă fiind neutră [85,86].

Mecanismul şi cinetica transpoziţiei benzidinice au suscitat un deosebit interes, constituind obiectul a numeroase lucrări [84—99].

Hammond şi Shine [87] au arătat că viteza transpoziţiei benzidinice a hidrazobenzenului creşte proporţional cu concentraţia hidrazobenzenului şi cu pătratul concentraţiei ionilor de hidrogen :

$$\frac{d[H_z]}{d\tau} = k[H^+]^2[H_z] \qquad (5.8.)$$

Viteza de reacţie globală este determinată de concentraţia formei deprotonate care, la rîndul său, depinde predominant de aciditatea mediului (exprimată prin funcţia de aciditate). Efectul concentraţiei acidului asupra vitezei de transpoziţie a hidrazobenzenului este prezentat în tabelul 5.12[97].

Tabelul 5.12.

Efectul concentraţiei acidului asupra vitezei de transpoziţie a hidrazobenzenului (0,027 M hidrazobenzen în etanol 52%, tărie ionică 0,0203 1, reglată cu clorură de litiu)

[HCl], mol/l	20°C		30°C	
	$k.10^4$, s^{-1}	$\frac{k.10}{[H^+]^2}$	$k.10^4$, s^{-1}	$\frac{k.10}{[H^+]^2}$
0,0203	0,63	1,52	1,42	3,44
0,0508	3,92	1,53	8,84	3,44
0,1015	15,4	1,50	31,8	3,11
0,1523	35,6	1,54	72,0	3,10
0,2031	64,7	1,57	130,0	3,16

Energia de activare este de 12,5 kcal/mol. S-a remarcat, de asemenea, accelerarea reacţiei la creşterea tăriei ionice a mediului, prin adăugare de LiCl. Pe de altă parte, creşterea concentraţiei acidului sulfuric pe domeniul 40—95% a avut ca rezultat scăderea randamentului în benzidină [96].

S-a arătat, de asemenea, că adăugarea α, β şi γ-ciclodextrinelor micşorează viteza transpoziţiei benzidinice [95].

5.5.4. HIDROGENAREA CATALITICĂ

Prima menţiune asupra ecuaţiei vitezei reacţiei de hidrogenare a nitrobenzenului la anilină *în fază de vapori* aparţine lui Wilson [100]

$$r = 5{,}79 \cdot 10^4 \; C^{0{,}578} \cdot e^{-2{,}958/T} \qquad (5.9)$$

în care : C reprezintă concentraţia nitrobenzenului, mol/cm³ ;

T — temperatura, K.

În anul 1960, Gharda și Sliepcevich [7] au efectuat un studiu cinetic detaliat care a condus la o ecuație cinetică de forma

$$r=0{,}475(p_{ArNO_2}\cdot p_{H_2})^{1/2} \qquad (5.10)$$

Ecuația (5.9) a fost stabilită pentru reducerea pe catalizatori de cupru la temperatura de 400°F(204°C).

Pentru determinarea unui mecanism plauzibil al reacției de hidrogenare a nitrobenzenului, Rihani, Narayanan și Doraiswamy [54] au adoptat o abordare Houghen-Watson. Mecanismele considerate au inclus prezența ca treptată determinantă de viteză a

— absorbției reactanților,
— reacției de suprafață,
— desorbției produselor.

De asemenea, au fost luate în considerare alte cîteva combinații bazate pe disocierea hidrogenului și nitrobenzenului, dar nici unul dintre mecanismele considerate nu a concordat satisfăcător cu rezultatele experimentale.

Ecuația care a corespuns cel mai bine cu rezultatele experimentale este de forma

$$r=k\cdot p_{ArNO_2}^{1/2}\cdot p_{H_2}^{1/2}$$

Constanța de viteză k, a fost corelată cu temperatura (fig. 5.10) prin relația :

$$k=4{,}104\cdot 10^4\cdot e^{-8240/T}$$

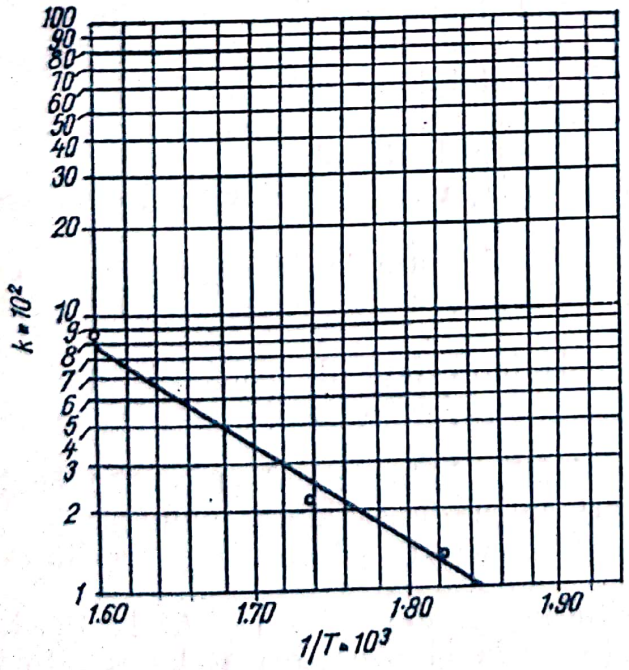


Fig. 5.10. Dependența de temperatură a constantei de viteză pentru hidrogenarea benzenului la anilină.

Determinările au fost efectuate în prezența unui sistem catalitic alcătuit din (Cu+Ni) (20%) pe suport de azbest (raport Cu/Ni=1/1) cu

În anul 1960, Gharda și Sliepcevich [7] au efectuat un studiu cinetic detaliat care a condus la o ecuație cinetică de forma

$$r=0{,}475(p_{ArNO_2}\cdot p_{H_2})^{1/2} \qquad (5.10)$$

Ecuația (5.9) a fost stabilită pentru reducerea pe catalizatori de cupru la temperatura de 400°F(204°C).

Pentru determinarea unui mecanism plauzibil al reacției de hidrogenare a nitrobenzenului, Rihani, Narayanan și Doraiswamy [54] au adoptat o abordare Houghen-Watson. Mecanismele considerate au inclus prezența ca treptată determinantă de viteză a

— absorbției reactanților,
— reacției de suprafață,
— desorbției produselor.

De asemenea, au fost luate în considerare alte cîteva combinații bazate pe disocierea hidrogenului și nitrobenzenului, dar nici unul dintre mecanismele considerate nu a concordat satisfăcător cu rezultatele experimentale.

Ecuația care a corespuns cel mai bine cu rezultatele experimentale este de forma

$$r=k\cdot p_{ArNO_2}^{1/2}\cdot p_{H_2}^{1/2}$$

Constanța de viteză k, a fost corelată cu temperatura (fig. 5.10) prin relația :

$$k=4{,}104\cdot 10^4\cdot e^{-8240/T}$$

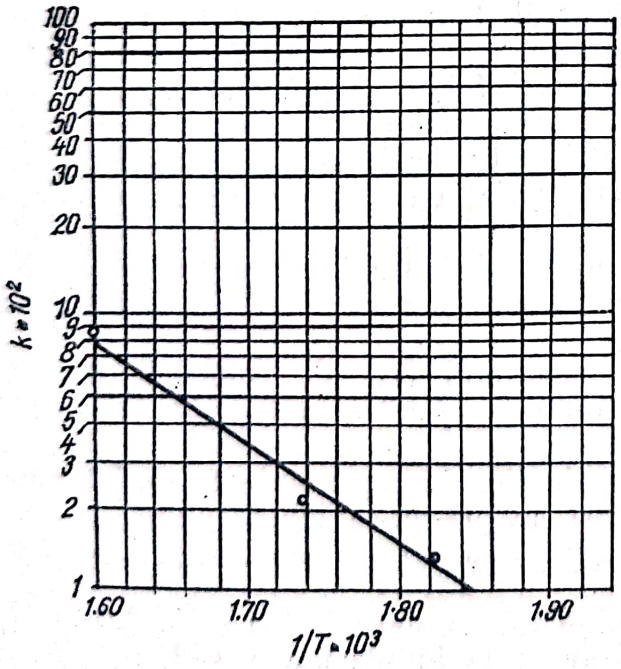


Fig. 5.10. Dependența de temperatură a constantei de viteză pentru hidrogenarea benzenului la anilină.

Determinările au fost efectuate în prezența unui sistem catalitic alcătuit din (Cu+Ni) (20%) pe suport de azbest (raport Cu/Ni=1/1) cu

adaos de cadmiu ca promotor, în proporţie de 15% din cantitatea totală de Cu şi Ni.

Într-o lucrare de modelare matematică a unui reactor în strat fix pentru hidrogenarea nitrobenzenului [101], cercetători cehoslovaci propun următoarea ecuaţie cinetică

$$\frac{dx}{dL} = \frac{\pi d_t^2}{4FN_0} \cdot 5{,}33 \cdot 10^6 \cdot p_{NB}^{0{,}745} \exp\left(-\frac{1740}{T}\right) \qquad (5.\ 3)$$

în care: x reprezintă conversia nitrobenzenului;
L—coordonată pe lungimea stratului;
F—debitul de amestec de reacţie, kg/h;
N_0—conţinutul dee nitrobenzen în amestecul de reacţie, mol/kg;
d_t—diametrul interior al tubului reactorului, m;
p_{NB}—presiunea parţială a nitrobenzenului, la presiunea totală de 1 at, at.

S-a lucrat cu catalizator de cupru pe suport, la un debit de alimentare cu nitrobenzen de 300—350 kg/h, raport molar H_2/NB=10—15 şi temperaturi cuprinse între 300 şi 450°.

Tabelul 5.13.

Efectul temperaturii asupra constantei de viteză de ordinul zero, pentru hidrogenarea *m*-dinitrobenzenului în fază lichidă

Temperatura, °C	$k.10^3$, mol/l.min
70	—*
80	17
90	19
105	25
120	31

*) La 70°C reacţia nu mai este de ordinul zero.

Studiul cineticii hidrogenării *m*-dinitrobenzenului la *m*-fenilendiamină şi a dinitrotoluenului la toluilendiamină pe catalizator de paladiu *în fază lichidă* [65] a evidenţiat o cinetică de ordin zero în raport cu concentraţia nitroderivatului, în domeniul 80—120°C.

Efectul temperaturii asupra vitezei de hidrogenare a *m*-dinitrobenzenului este prezentat în tabelul 5. 13 şi figura 5. 11.

Pentru această reacţie energia de activare este de 1,9 kcal/mol.

În figura 5.12 este reprezentată variaţia constantei vitezei de reacţie cu presiunea hidrogenului.

Rezultatele cinetice experimentale obţinute la hidrogenarea nitroderivaţilor aromatici pe catalizatori paladiu şi rhodiu coloidali au indicat următoarele [71]:

— comportarea catalitică a paladiului faţă de compuşii studiaţi (nitrobenzen, *p*-nitroanilină, *p*-nitrotoluen, *p*-nitrofenol) este în esenţă similară cu cea a rhodiului;

— în domeniul studiat al presiunilor hidrogenului (150—750 mm) reacţia este de ordinul unu în raport cu presiunea hidrogenului;

— cinetica reacţiei este influenţată de natura solventului şi cantitatea de catalizator;

— energiile de activare se situează în domeniul 12—15 kcal/mol.

Rezultate similare au fost obţinute la hidrogenarea aceloraşi nitroderivaţi pe catalizator de platină coloidală [72].

Încercările efectuate cu oxid de platină drept catalizator au demonstrat că acesta nu este activ ca atare, ci numai reducerea sa cu hidrogen, cînd

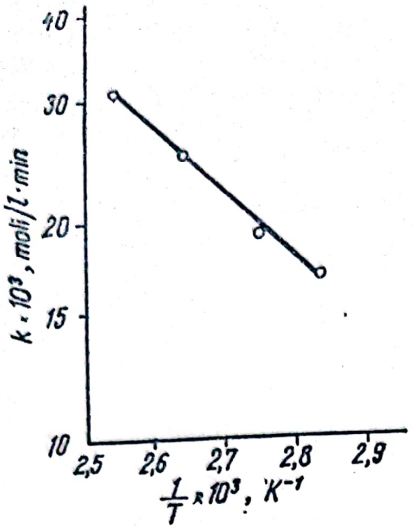


Fig. 5.11. Dependența de temperatură a constantei de viteză pentru reacția de hidrogenare a *m*-dinitrobenzenului în fază lichidă.

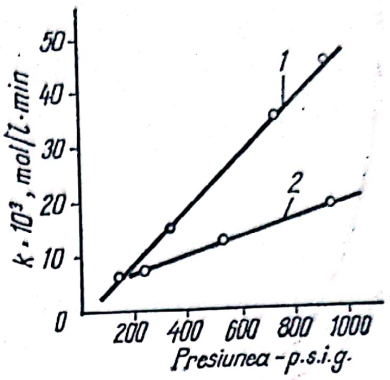


Fig. 5.12. Variația de viteză cu presiunea hidrogenului pentru reacția de reducere a *m*-dinitrobenzenului (curba *1)* și dinitrotoluenului (curba *2)*.

proprietățile catalitice sînt similare cu cele ale catalizatorilor coloidali de paladiu, platină și rhodiu [76].

În cazul hidrogenării nitroclorderivaților există posibilitatea apariției reacției secundare de dehalogenare, datorită ușurinței scindării halogenului din molecula halogenanilinei, în prezența catalizatorilor de hidrogenare [102,103]. Ca urmare, pentru obținerea halogenanilinei cu selectivitate ridicată este necesară cunoașterea aspectelor cinetice caracteristice celor două reacții. Analiza datelor cinetice obținute la reducerea catalitică a *p*-clornitrobenzenului pe catalizator de Ni Raney, nichel-crom, paladiu și platină, pe cărbune, a indicat faptul că ridicarea selectivătății hidrogenării la halogenanilină se realizează la conversie incompletă a nitroderivatului. Deosebit de eficace s-a dovedit folosirea unui reactor continuu cu amestecare ideală. Rezultatele obținute într-un astfel de reactor sînt prezentate în figura 5.13 [153].

După cum se vede în figură, cu creșterea conținutului de *p*-clornitrobenzen în amestecul de reacție se micșorează gradul de dehalogenare. Determinarea conversiei optime depinde de natura și cantitatea catalizatorului, natura solventului și de temperatură.

Cercetările cinetice asupra reducerii nitroanisolului, nitrofenolului și nitrofenetolului, pe diferiți catalizatori poroși, în fază lichidă, au evidențiat faptul că aceste reacții au legități comune. Astfel, ordinul de reacție în raport cu compusul nitric inițial este zero pe un interval larg de concentrații, ridicîndu-se spre sfîrșit, cînd conținutul de nitroderivat scade, pînă la o anumită valoare limită [104, 105]. S-a găsit că dependența vitezei de reacție de concentrația *p*-nitrofenetolului poate fi reprezentată formal printr-o ecuație de tip Langmuir :

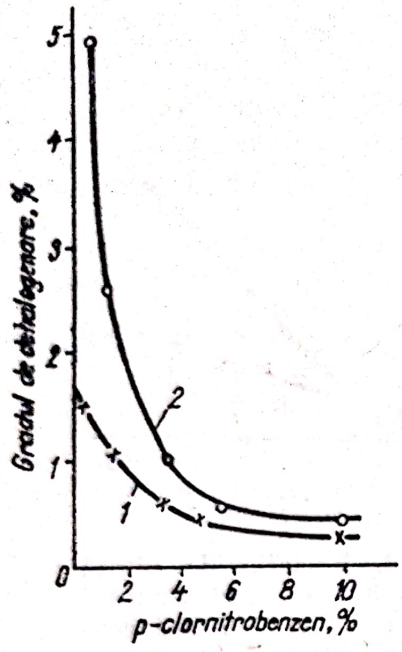


Fig. 5.13. Dependența gradului de dehalogenare a *p*-cloranilinei de cantitatea de *p*-clornitrobenzen netransformat, în prezența catalizatorului Pt/C (curba *1*) și Ni Raney (curba *2*).

$$r = r_\infty \frac{b_R C_R}{1 + b_R C_R} \tag{5.14}$$

în care r_∞ reprezintă viteza de reacție în domeniul ordinului de reacție zero în raport cu nitroderivatul;

b_R — constantă;

$$C_R = \frac{(V_\infty - V_\tau)}{W} \tag{5.15}$$

unde V_∞ și V_τ reprezintă volumul de hidrogen absorbit la sfîrșitul reacției și, respectiv, la timpul τ;

W — volumul fazei lichide în reactor.

Viteza de reducere a *p*-nitrofenetolului, la concentrații ridicate ale derivatului nitric, depinde, de asemenea, de mărimea particulelor catalizatorului și de presiunea hidrogenului

$$r_\infty = k \frac{(b_{H_2})_H C_{H_2}}{1 + (b_{H_2})_H C_{H_2}} \tag{5.16}$$

unde: k reprezintă constanta vitezei de reacție în domeniul ordinului de reacție zero în raport cu ambele componente, raportată la unitatea de volum de catalizator;

C_{H_2} — concentrația hidrogenului în fază lichidă, egală cu

$$C^0_{H_2}/P_{H_2}$$

$C^0_{H_2}$ reprezentînd concentrația hidrogenului la presiunea

$$P_{H_2} = 1 \text{ kgf/cm}^2;$$

$(b_{H_2})_H$ — constantă determinată experimental, care depinde de mărimea particulelor de Ni Raney.

Dependența mărimii $(b_{H_2})_H$ de dimensiunea particulelor poate fi exprimată prin relația :

$$(b_{H_2})_H = \frac{3b_{H_2}(\sqrt{\varphi}\ \mathrm{cth}\ \sqrt{\varphi} - 1}{\varphi} \qquad (5.17)$$

în care

$$\varphi = \frac{kb_{H_2}R^2}{D^*_{H_2}}$$

unde : $D^*_{H_2}$ reprezintă coeficientul efectiv de difuzie a hidrogenului ;
b_{H_2} — constanta de adsorbție a hidrogenului ;
R — raza particulei de catalizator, cm.

Parametrii cinetici necesari calculului vitezei de reacție la diferite concentrații ale *p*-nitrofenetolului, presiunii de hidrogen și mărimi de particule ale catalizatorului, cu ajutorul ecuațiilor (5.15 — 5.17) sînt următorii :

$k = Ae^{-E/RT}$ $\quad A = 3 \cdot 10^{14}, s^{-1}$; $\quad E = 78 \pm 5$ kJ/mol

$b_R = B_R e^{\lambda/RT}$ $\quad B_R = 8 \cdot 10^{-10}$

$b_{H_2} = B_{H_2} e\lambda^{H_2/RT}$ $\quad B_{H_2} = 17 \cdot 10^{-3}$

$D_{H_2} = 3 \cdot 10^{-6}$, cm^2/s

$\lambda_R = 53 \pm 3$ kJ/mol

$\lambda_{H_2} = 17{,}3 \pm 0{,}7$ kJ/mol

Studiul cinetic al hidrogenării *p*-nitrofenetolului a fost efectuat pe catalizator Ni Raney cu valori ale razei particulei cuprinse între $(20—50) \cdot 10^{-4}$ cm, la temperaturi între 40 și 80°C.

5.6. TEHNOLOGII DE AMINARE PRIN REDUCERE

5.6.1. TEHNOLOGIA REDUCERII PRIN PROCEDEUL BÉCHAMP

Principalele etape în reducerea prin procedeul Béchamp sînt :
— pregătirea electrolitului ;
— reducerea nitroderivatului ;
— separarea aminei ;
— purificarea aminei ;
— purificarea apelor de anilină.

Pregătirea electrolitului se poate face chiar în aparatul de reducere unde, prin tratarea piliturii de fontă cu acid clorhidric, rezultă electrolitul,

$FeCl_2$. Se preferă fonta cenușie care se macină ușor, mărindu-se astfel suprafața de contact. Fonta se oxidează în apă, suferind un proces de coroziune umedă în prezența electrolitului.

Aparatul de reducere (fig. 5.14) este construit din fontă sau otel, căptușit antiacid (diabaz) și prevăzut cu condensator de reflux pentru refluxarea aminei.

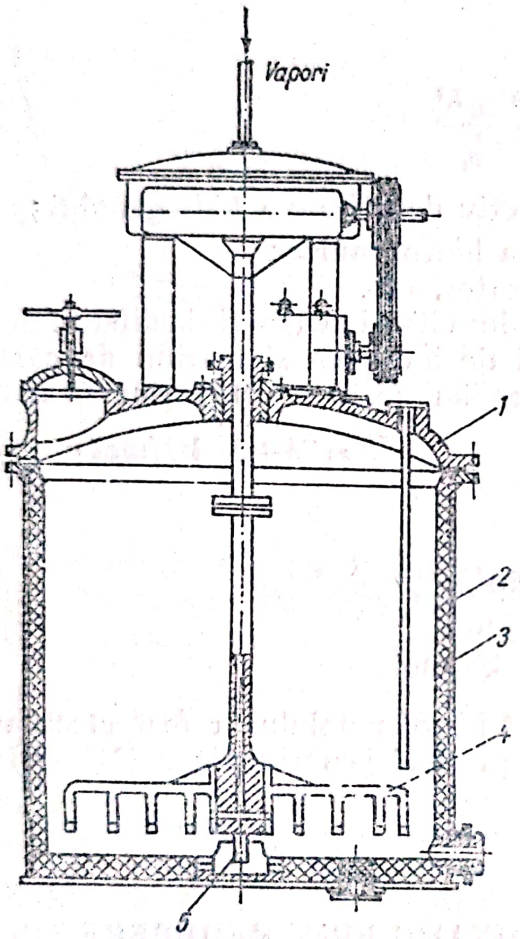


Fig. 5.14. Schema reactorului pentru reducerea nitroderivaților aromatici prin procedeul Béchamp :
1 — capac ; 2 — virolă ; 3 — căptușeală de diabaz ; 4 — agitator ; 5 — lagăr.

Agitatorul cu palete dispuse în formă de grebla trebuie să fie suficient de puternic pentru a antrena pilitura de fontă și șlamul de oxizi de fier. Prin axul agitatorului se introduce abur, necesar încălzirii masei de reacție și antrenării aminei formate.

În aparat se introduce apă, o parte din fontă, acidul clorhidric (sau acid formic, acetic) și se agită. Se introduce apoi nitroderivatul și fonta în porțiuni mici. Se degajă căldură care poate menține masa de reacție la fierbere.

După terminarea reducerii, masa de reacție se alcalinizează pentru trecerea aminei în formă de bază liberă și pentru precipitarea fierului.

Prelucrarea tehnologică ulterioară a masei de reacție depinde de proprietățile aminelor rezultate. Separarea aminei se poate realiza prin diverse procedee [106] :

— distilarea azeotropă a apei;
— antrenarea cu vapori;
— salifiere;
— extracție cu solvenți;
— neutralizarea grupelor solubilizante acide (—SO_3H, —COOH —OH) urmată de filtrare și acidularea soluției, pentru separarea sării rezultate.

Distilarea azeotropă a apei se realizează prin antrenarea apei cu un solvent, urmată de extracția aminei și purificarea acesteia prin distilări repetate. Aplicarea acestui procedeu depinde de:
— solubilitatea aminei în solvent;
— temperatura de topire a aminei;
— proprietățile solventului (inflamabilitate, toxicitate).

Antrenarea cu vapori este condiționată de:
— solubilitatea aminei în apă la rece (trebuie să fie cît mai mică);
— temperatura de topire a aminei (joasă);
— existența unei diferențe de densitate suficientă între amina antrenată și apă, pentru facilitarea separării acesteia.

Salifierea masei de reacție, prin adăugare de NaCl sau Na_2CO_3, are ca scop: spargerea emulsiei de amină, scăderea solubilității aminei în apă; facilitarea separării stratului de amină de cel apos. Stratul de amină astfel separat se sifonează și se trimite la purificare.

Extracția cu solvent (benzen, toluen, xilen, solvent nafta) este urmată de separarea extractului de oxizii de fier prin filtrare, distilarea solventului și a aminei.

Separarea prin neutralizarea grupelor solubilizante se aplică unor derivați sulfonici, carboxilici sau fenolici. Prin alcalinizare aminele trec în sărurile de sodiu solubile în apă care, după filtrarea șlamului, se acidulează în vederea reprecipitării aminei.

5.6.1.1. Reducerea nitrobenzenului la anilină

Schema unei instalații pentru reducerea nitrobenzenului cu pilitură de fontă în mediu de electrolit este prezentată în figura 5.15.

În reductorul *1* se introduce apă (sau ape de anilină) din rezervorul *10*, apoi, sub agitare, soluție de acid clorhidric și pilitură de fontă (15—20% din cantitatea totală necesară) din buncărul *2*. Amestecul se încălzește la fierbere prin barbotare de abur prin axul agitatorului. După formarea electrolitului se adaugă treptat nitrobenzenul din vasul de măsură *3*, alternativ cu o porțiune de pilitură de fontă. Căldura degajată în reacția de reducere menține amestecul la fierbere, astfel încît introducerea de abur nu mai este necesară. Adăugarea în porțiuni alternative a nitrobenzenului și fontei are drept rațiune controlul asupra reacției și facilitarea agitării.

Vaporii de apă, anilină și nitrobenzen refluxează din condensaretorul *4*, iar condensatul se întoarce în reductor, culoarea acestuia fiind urmărită prin vizor (incolor în cazul reducerii complete, galben în cazul reducerii

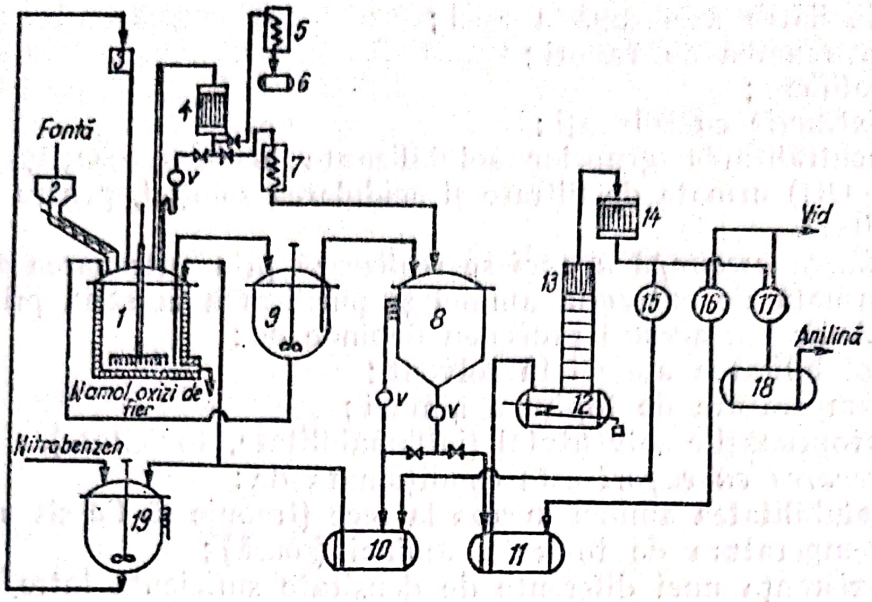


Fig. 5.15. Schema unei instalații pentru reducerea nitrobenzenului cu pilitură de fontă în mediu de electrolit :

1 — reductor ; *2* — buncăr pentru pilitura de fier ; *3* — vas măsură nitrobenzen ; *4* — condensator ; *5, 7* — răcitoare ; *6* — vas depozitare hidrocarburi ; *8* — separator ; *9* — decantor ; *10* — rezervor ape de anilină ; *11* — rezervor anilină brută ; *12* — coloană distilare ; *13* — deflegmator ; *14* — condensator ; *15—17* — vase de recepție ; *18* — rezervor anilină pură ; *19* — extractor ; *v*-vizor.

incomplete). Dacă nitrobenzenul conține ca impurități hidrocarburi mai volatile (benzen, hidrocarburi alifatice ușoare), acestea trec ca gaze necondensate prin condensatorul *4*, sînt condensate în răcitorul *5* și depozitate în rezervorul *6*. La sfîrșitul reducerii masa fierbinte se neutralizează cu alcalii [NaOH, $Ca(OH)_2$, Na_2CO_3, $CaCO_3$].

Separarea anilinei din masa de reacție se poate efectua pe două căi : 1) antrenarea cu vapori de apă sau 2) sifonarea. În vederea antrenării cu vapori (1 kg abur antrenează 150 g anilină), aburul se introduce în reactor prin axul agitatorului. Antrenatul este condesat în condensatorul *4*, răcit în răcitorul *7* și separat în separatorul *8*.

La partea inferioară a separatorului se găsește un strat de anilină ce conține circa 7% apă, la partea superioară se află stratul apos care mai conține circa 3—4% anilină dizolvată și care reprezintă așa numitele „ape de anilină". Anilina separată este trimisă la rezervorul de anilină brută *11*, iar apele de anilină la rezervorul *10*. Durata antrenării este de circa 8 ore, iar a separării de aproximativ 6 ore.

Pentru separarea anilinei prin sifonare se modifică densitatea soluției apoase prin adăugare de clorură de sodiu (la 60—80°C). Anilina, mai ușoară, se ridică la suprafață (circa 80% din cantitatea totală), iar șlamul de oxizi de fier se depune la fundul vasului. Anilina se sifonează cu ajutorul unui plonjor, se trimite la vasul de decantare *9*, pentru separarea șlamului de oxizi de fier antrenat, iar de aici, prin separatorul *8* la rezervorul *11*. Șlamul

de oxizi de fier se reintroduce în reactor. Restul de anilină rămasă în reductor (circa 20%) se antrenează cu vapori de apă, prin metoda descrisă anterior. Metoda de separare a anilinei prin sifonare prezintă avantajul economisirii unei cantități însemnate de abur și a reducerii cantităților de ape de anilină toxice, dificil de purificat. Șlamul de oxizi de fier rezultat se valorifică prin transformare în pigmenți.

Distilarea anilinei brute se efectuează în sistemul de aparate *11-18*. Din rezervorul *11* anilina intră în coloana de distilare *12*, prevăzută cu talere cu clopote (4 talere teoretice), deflegmator *13* și condensator *14*. Prima fracțiune distilă la presiunea atmosferică pînă la 125°C și conține apă împreună cu mici cantități de anilină. După colectare în vasul *15*, această fracțiune se trimite la rezervorul de ape de anilină. Fracțiunea următoare, care distilă la vid (113°C pînă la 85 mm Hg), conține anilină și urme de apă se colectează în vasul *16* și se trimite apoi la rezervorul *11*. Ultima fracțiune distilă la 85 mm Hg (113°C la vîrful coloanei) și conține anilină pură (99,2—99,5%). Reziduul din blaz, constituit din rășini și mici cantități de anilină, se introduce în blazul unei alte coloane, unde se amestecă cu pămînt absorbant și se antrenează cu vapori resturile de anilină. Antrenatul se separă ca mai sus. Suspensia de pămînt absorbant se evacuează și se arde.

Valorificarea apelor de anilină se realizează pe trei căi:

1) înlocuirea apei proaspete la reductor cu ape de anilină;
2) alimentarea generatorului de abur;
3) extracția anilinei cu solvenți (nitrobenzen, în extractorul *19*).

După 2—3 extracții apele conțin sub 0,1% anilină și pot fi canalizate.

Întrucît apa și anilina sînt reciproc solubile, pentru inginerul tehnolog este necesară cunoașterea echilibrului de faze în diferite condiții de temperatură. Tabele de solubilități au fost publicate de Planovski [107], iar diagrame greutate specifică—temperatură de Groggins [39] și Kirk—Othmer [1].

Prin procedeul Béchamp se mai fabrică și alte amine aromatice importante pentru industria de sinteză organică: *m*-fenilendiamină [1, 39, 108], *p*-fenilendiamină [1, 39, 106], tolilendiamină [1, 109], *p*-aminofenol [106], aminometoxitoluen [106], cloraniline [106, 110].

5.6.2. TEHNOLOGIA REDUCERII CU SULFURI

5.6.2.1. Obținerea *m*-cloranilinei

m-Cloranilina poate fi obținută din *m*-clornitrobenzen, prin reducere cu pilitură de fontă în mediu acid (HCl, CH_3COOH, HCOOH), cu sulfuri în mediu alcalin, sau prin hidrogenare catalitică.

Dezavantajele cunoscute ale procedeului Béchamp (cantitate mare de oxizi de fier reziduali, toxicitatea șlamului rezultat), precum și posibilitatea scindării clorului în reacția de hidrogenare catalitică au determinat orientarea spre metoda de reducere cu sulfuri: Na_2S_2 [111], NaSH [112].

Schema unei instalații continue de fabricare a *m*-cloranilinei este prezentată în figura 5.16 [111].

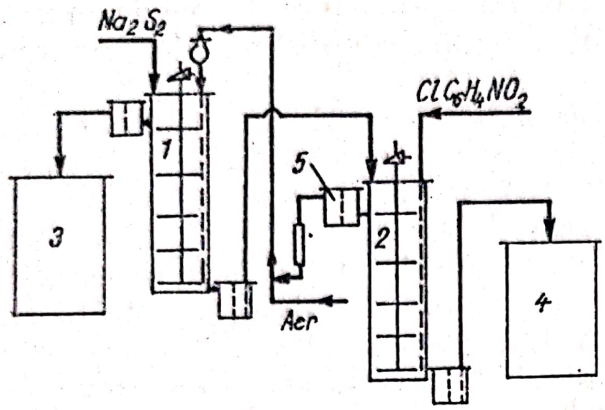


Fig. 5.16. Schema unei instalații de fabricare a *m*-cloranilinei.

Instalația constă din două reactoare de tip coloană care lucrează în contracurent, prevăzute cu agitatoare cu palete și cîte două separatoare; separatoarele de la partea superioară servesc pentru separarea componentului cu densitate mai mică, cele de la partea inferioară pentru separarea componentului cu densitate mai mare.

m-Clornitrobenzenul topit (component cu densitate mai mică) este introdus la temperatura de 65-70°C, printr-un dozator, la partea inferioară a coloanei *2*. La partea superioară a coloanei se introduce o soluție de Na_2S_2. În coloană, clornitrobenzenul circulă de jos în sus, în contracurent cu soluția de sare, fiind redus parțial pe seama Na_2S_2 care se transformă în $Na_2S_2O_3$. Reacția are loc la temperatura de fierbere a amestecului. De la fundul coloanei soluția, care conține 480 g/l $Na_2S_2O_3$ și 60 g/l Na_2S_2, este trimisă la rezervorul *4*. Produsul parțial redus de la vîrful coloanei *2* este trecut la baza coloanei *1*, unde se tratează cu o soluție proaspătă de Na_2S_2 (20% exces). De la fundul coloanei, soluția de sulfură trece prin separator și intră pe la vîrful coloanei *2*. Dacă soluția conține 370—380 g/l Na_2S_2, temperatura de fierbere a amestecului este de 110—112°C. Apa evaporată din coloană condensează în condensatoare de reflux *5*.

m-Cloranilina iese pe la vîrful coloanei *1*, se separă de soluția de disulfură în separator și se depozitează în vasul *3*. Randament : 95%.

În condițiile aplicării industriale a acestui procedeu, puritatea produsului final, distilat la vid, a fost de 99,5—99,9% (punct de fierbere =228—229,5°C; conținut de clornitrobenzen=0,05—0,07%).

O altă variantă este prezentată în figura 5.17.

Instalația constă, în principiu, din trei reactoare *1*, *2*, *3*, și trei separatoare *4*, *5*, *6*. *m*-Clornitrobenzenul topit, la 60—65°C, și soluția de reducere sînt alimentate continuu în reactorul *1*, prevăzut cu agitator și condensator de reflux. Temperatura în reactor se menține la 110—112°C. Din reactor, amestecul trece în separatorul *4* unde soluția de disulfură și tiosulfat se separă de faza organică, la 40—50°C. Cloranilina, care mai conține circa 30% clornitrobenzen, este alimentată la reactorul *2*, unde se amestecă cu soluția

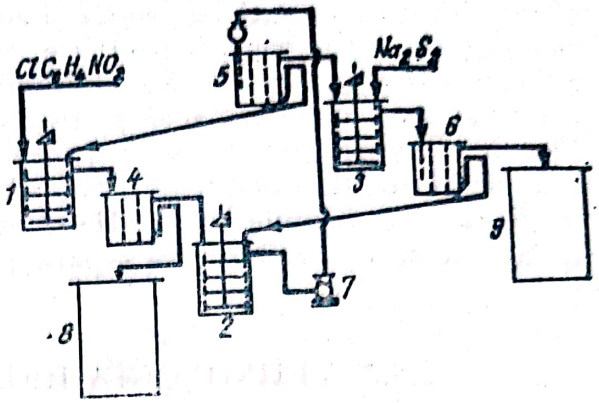


Fig. 5.17. Instalație pentru fabricarea *m*-cloranilinei :
1, 2, 3 — reactoare ; 4, 5, 6 — separatoare ; 7 — pompă ; 8 — rezervor soluție sare epuizată ; 9 — rezervor produs finit.

de disulfură, venită din separatorul *6*. În reactorul *2* are loc reducerea, în continuare, iar produsul este trecut la separatorul *5*, unde se separă la 35—40°C în două straturi : soluția de sare trece la reactorul *1*, iar faza organică la reactorul *3*. În reactorul *3*, care operează tot la 110—112°C, reacția este terminată, iar *m*-cloranilina trece prin separatorul *6* la rezervorul *9*. Din separatorul *6*, soluția de sare alimentează reactorul *2*. Se atinge un randament de 90,2% din teoretic.

5.6.2.2. Obținerea α-naftilaminei

Confom unui procedeu discontinuu, α-naftilamina se obține prin reducerea α-nitronaftalinei cu Na_2S_2 În reactor se introduce α-nitronaftalina topită (60-70°C), apă (70°C), se ridică temperatura la 90°C și se introduce sub agitare continuă disulfură de sodiu dintr-un vas de măsură. Reacția se perfectează prin încălzire la reflux (105—106°C), timp de circa 4 ore. Masa de reacție se trece apoi într-un decantor unde se separă stratul organic, superior, care conține α-naftilamina brută ; stratul inferior, care este o soluție apoasă de tiosulfat și disulfură de sodiu, se colectează într-un rezervor. α-Naftilamina brută se spală cu apă caldă (70°C) într-un vas spălător și se decantează. Stratul inferior este constituit din α-naftilamină, iar cel superior din apă care se canalizează. După o nouă spălare cu apă caldă (70°C) produsul trece la o instalație de purificare prin distilare la vid.

Procedeul continuu de reducere a α-nitronaftalinei cu Na_2S_2 [29] similar cu cel de obținere a *m*-cloranilinei constă în reducerea în trei trepte, în reactoare cu curgere în contracurent a celor doi reactanți. Temperatura în reactoare, în decantoare și în vasele de spălare este de 102—106°C și, respectiv, 70—80°C. Randamentul în produs distilat este de 85—87%.

5.6.2.3. Obținerea acidului picramic

Acidul picramic (2-amino-4, 6-dinitrofenolul) se obține prin reducerea selectivă a 2, 4, 6-trinitrofenolului cu sulfhidrat de sodiu (NaSH). În reductor se introduce apă, hidroxid de sodiu (soluție 33%), acid

picric, din nou hidroxid de sodiu și acid picric (pH=8). Se încălzește masa de reacție la 70°C pentru dizolvare, se răcește la 45° și se face reducerea adăugînd treptat, sub agitare, sulfhidrat de sodiu, soluție 13%. În amestecul final conținutul de acid picric nereacționat nu trebuie să depășească 3%. Se răcește amestecul la 25°C, se filtrează pe filtru nuce și se spală cu soluție de hidroxid de sodiu 1%. Sarea de sodiu se dizolvă în apă, se filtrează, iar filtratul se acidulează la pH=5 cu acid sulfuric 78%. După răcire sub agitare la 45°C, produsul se separă prin filtrare.

5.6.3. TEHNOLOGIA REDUCERII CU METALE ÎN MEDIU ALCALIN

Hidrazoderivații necesari obținerii bazelor benzidinice se prepară din nitroderivații corespunzători prin reducere cu zinc, fier, sau amalgam de sodiu sau potasiu. Această ultimă metodă face obiectul a numeroase brevete care tratează :

— reducerea nitrobenzenului la hidrazobenzen, în două trepte [113] ;
— reducerea *o*-nitrotoluenului la *o,o'*-hidrazotoluen, în solvent nafta prin procedeu discontinuu [114—116] sau procedeu continuu în trei trepte [117] ;
— reducerea *p*-nitrotoluenului la *p, p'*-hidrazotoluen [118] ;
— reducerea *o*-nitroanisolului la *o, o'*-hidrazoanisol [119—121] ;
— transpoziția hidrazoderivaților la baze benzidinice [122].

5.6.3.1. Obținerea benzidinei

În vederea obținerii benzidinei, nitrobenzenul se reduce în două trepte la azoxibenzen și apoi la hidrazobenzen cu pulbere de zinc și hidroxid de sodiu. Metoda cu solvent (petrol, solvent nafta, 1, 2-diclorbenzen) prezintă avantajul operării într-un mediu mai omogen, datorită faptului că solventul dizolvă nitrobenzenul, azoxi- și azobenzenul, precum și hidrazobenzenul. De asemenea, în mediu de solvent reducerea este mai blîndă, diminuîndu-se pericolul reducerii la anilină. Faza de reducere este urmată de transpoziția hidrazobenzenului.

O variantă tehnologică de obținere a benzidinei este prezentată în figura 5.18.

Reducerea nitrobenzenului are loc în reductorul *5*, prevăzut cu manta de încălzire-răcire, agitator și condensator de reflux *4*. Se introduce mai întîi soluția de hidroxid de sodiu (concentrație 10—12%), apoi solventul (petrol) și nitrobenzenul, din vasele de măsură corespunzătoare. Amestecul de reacție se încălzește la circa 90°C și se începe adăugarea pulberii de zinc cu ajutorul unui dozator. Introducerea zincului se face cu atenție, menținîndu-se cu strictețe temperatura în limitele 90—92°C, prin reglarea corespunzătoare a circulației agentului termic în manta (apă de răcire sau abur,

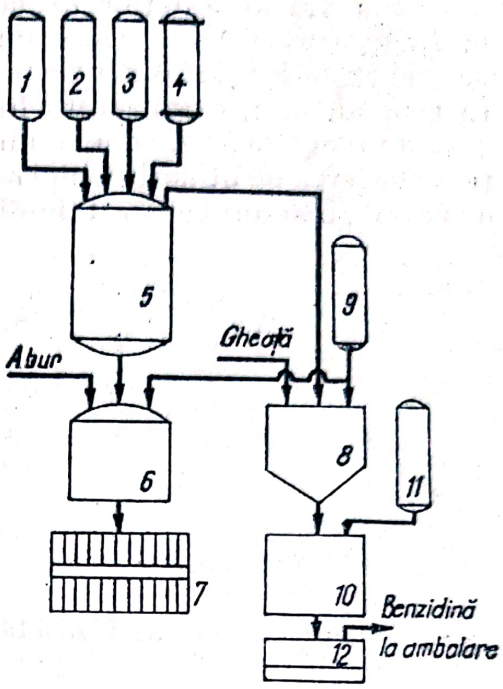


Fig. 5.18. Schema unei instalații de obținere a benzidinei :
1 — vas măsură nitrobenzen ; *2* — vas măsură soluție NaOH ; *3* — vas măsură petrol ; *4* — condensator ; *5* — reductor ; *6* — vas de neutralizare ; *7* — filtru presă ; *8* — vas de transpoziție ; *9* — vas măsură HCl ; *10* — vas de precipitare ; 11 — vas măsură H_2SO_4 ; *12* — filtru nuce.

după necesități). Terminarea primei faze de reducere este indicată de dispariția mirosului de nitrobenzen. În a doua fază, se răcește puțin amestecul de reacție (72—75°C) și se introduce din nou pulberea de zinc, în porțiuni. După terminarea reducerii se oprește agitatorul, se decantează stratul de petrol de șlamul de zinc. Soluția astfel separată se trece la transpoziție în vasul *8*, iar șlamul este supus unei extracții repetate cu petrol, în vederea recuperării hidrazobenzenului reținut.

După extracție, șlamul de zinc se spală cu apă, se neutralizează cu soluție de acid clorhidric în vasul 6 și se filtrează pe filtrul presă *7*.

Transpoziția hidrazobenzenului la benzidină se efectuează la rece sub agitare. În acest scop, în aparatul *8* se încarcă gheață și acid clorhidric, iar apoi se introduce soluția de hidrazobenzen în petrol. În timpul transpoziției temperatura se menține la 15—20°C. Soluția apoasă de clorhidrat de benzidină trece în vasul *10*, unde are loc precipitarea sulfatului de benzidină prin tratare cu acid sulfuric 40%. Suspensia de sulfat de benzidină se filtrează și se spală cu apă. Pasta obținută se trimite ca atare la fabricarea de coloranți azoici sau la neutralizarea cu alcalii în vederea obținerii bazei libere.

5.6.4. TEHNOLOGIA REDUCERII CATALITICE

5.6.4.1. Hidrogenarea în fază gazoasă. Obținerea anilinei

Hidrogenarea calitică a nitroderivaților se poate realiza în fază lichidă sau fază gazoasă, în strat fix, mobil sau fluidizat de catalizator [10, 123, 124].

S-a arătat anterior că la hidrogenarea catalitică a nitrobenzenului în fază gazoasă catalizatorii de cupru conduc la randamente apropiate de cele teoretice și sînt suficient de stabili în condițiile optime ale procesului. În general, însă, catalizatorii foarte activi sînt stabili într-un interval îngust de temperatură, ceea ce implică eliminarea eficientă a căldurii de reacție în vederea menținerii temperaturii între limitele prescrise. Din acest punct de vedere, reactorul în strat fluidizat oferă avantaje mai mari (fig. 5. 19) [107].

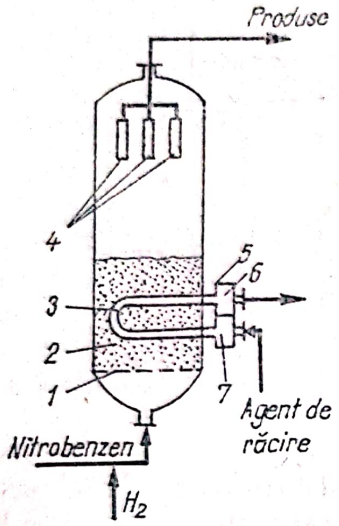


Fig. 5.19. Reactor în strat fluidizat pentru hidrogenarea nitrobenzenului la anilină :
1 — grătar de distribuție a gazelor ; *2* — strat fluidizat de catalizator ; *3* — tuburile schimbătorului de căldură ; *4* — filtre ; *5* — placă tubulară ; *6, 7* — camera inferioară și, respectiv, superioară a schimbătorului de căldură.

Reactorul este un vas cilindric, prevăzut la partea inferioară cu un grătar de distribuție a gazelor. În interiorul zonei de fluidizare se află un schimbător de căldură în formă de U. Filtrele *4* servesc pentru reținerea pulberii de catalizator antrenată de produsele de contact. Vaporii de nitrobenzen și hidrogenul intră în reactor pe la partea inferioară a acestuia, sub grătarul de distribuție. Amestecul de reacție gazos (produsele de contact) trece prin filtrele *4* și iese din reactor pe la partea superioară. Întrucît stratul fluidizat este caracterizat de coeficienți ridicați de transfer de căldură, suprafața de răcire necesară pentru eliminarea căldurii de reacție este mică și aceasta permite folosirea schimbătorului în formă de U.

Schimbătorul de căldură prezintă avantajul compensării termice bune a elementelor sale și evitării posibilității de pătrundere a agentului de răcire în stratul de catalizator, în cazul unor neetanșeități la placa tubulară.

Schema unei instalații pentru reducerea nitrobenzenului într-un reactor în strat fluidizat de tipul descris este prezentată în figura 5.20.

Reacția se desfășoară la 270°C și presiune de 1,4 at. la un timp de contact scurt. Vaporii de nitrobenzen din evaporatorul *1* și hidrogenul (proaspăt și recirculat, în cantitate de 3 ori mai mare decît cea teoretic necesară) intră în reactor pe la partea inferioară. Produsele de reacție trec prin filtrele *4* pentru reținerea catalizatorului antrenat și condensează în condensatorul *5*. Hidrogenul se reîntoarce în proces prin intermediul compresorului de recirculare *6*. În separatorul *7* are loc decantarea amestecului apă-

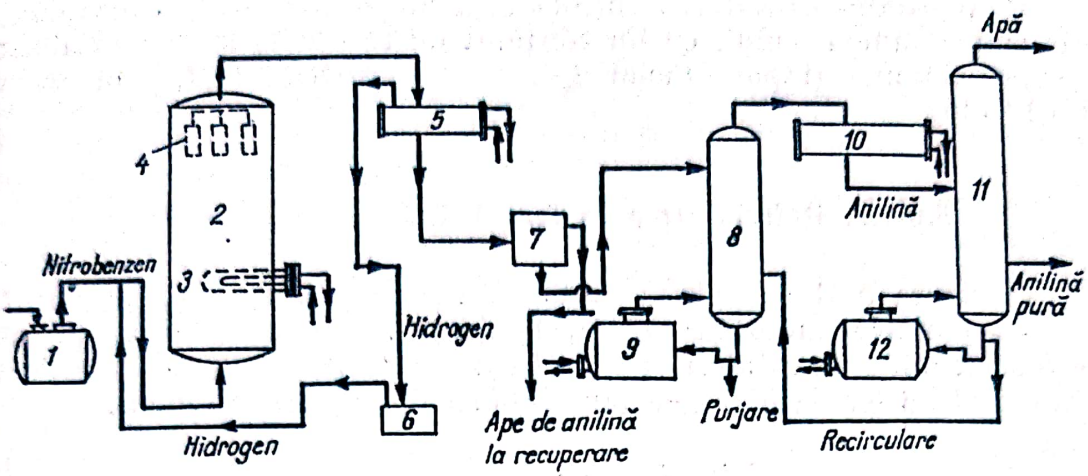


Fig. 5.20. Instalație pentru hidrogenarea continuă a nitrobenzenului la anilină în strat fluidizat (procedeul firmei American Cyanamid Co.):
1 — evaporator nitrobenzen ; *2* — reactor în strat fluidizat ; *3* — schimbător de căldură ; *4* — filtre pentru catalizator ; *5* — condensator ; *6* — compresor pentru recircularea hidrogenului ; *7* — separator anilină ; *8* — coloană distilare anilină brută ; *9* — blaz ; *10* — condensator ; *11* — coloană distilare produs finit *12* — blaz.

anilină. Stratul superior format din apele de anilină iese pe la partea superioară și este trimis la recuperare. Stratul inferior, care constituie anilina brută, se distilă în coloana *8*. După o distilare primară și condensare în condensatorul *10*, anilina trece la o a doua distilare în coloana *11*, rezultînd ca produs final anilina pură.

Cercetători polonezi au elaborat un procedeu de hidrogenare catalitică a nitrobenzenului, care a condus la anilină de înaltă puritate (conținut de nitrobenzen nereacționat sub 0,001% în greutate, punct de congelare —6,2°C) folosind un catalizator original Cu-Mg-SiO_2 [10]. Avantajele procedeului sînt următoarele:

— catalizatorul original folosit (simbol NA) are o activitate ridicată și durată mare de funcționare (2 000 ore) și asigură, practic, conversia totală a nitrobenzenului;

— indicii tehnico-economici de consum se situează la nivelul mondial (1 360 kg nitrobenzen/t anilină și, respectiv, 760 m^3N hidrogen);

— se obține un randament al anilinei rectificate la cel mai ridicat nivel mondial (0,001% nitrobenzen nereacționat);

— costul este cu aproximativ 15% mai scăzut decît cel obținut prin procedeul Béchamp.

Procesul de reducere are loc într-un reactor în strat fix, tubular, la temperatura de 280—300°C, în condițiile unui raport molar mediu H_2/NB= 17/1, încărcarea catalizatorului 350 g NB/1 cat. h.

După reacție, gazele rezultate sînt răcite la temperatura de 20—30°C pentru separarea hidrogenului, care este introdus în proces. Condensatul obținut este lăsat să se decanteze și apoi este prelucrat într-un sistem de trei coloane (deshidratare anilină, rectificare anilină, distilare ape de anilină).

Hidrogenarea catalitică a nitrobenzenului se mai poate realiza cu gaz de la sinteza amoniacului, cu un conținut de 65—80% H_2, pe catalizator de cupru-alumină (raport molar gaz de sinteză/NB=15/1, temperatură 260°C) [126].

5.6.4.2. Hidrogenarea în fază lichidă

În figura 5.21 se prezintă schema tehnologică de principiu pentru obținerea aminelor aromatice în fază lichidă, în prezența unui sistem catalitic format dintr-un catalizator de activare (catalizator Adams) și un catalizator de transfer de hidrogen (antrachinon-2-sulfonat de sodiu).

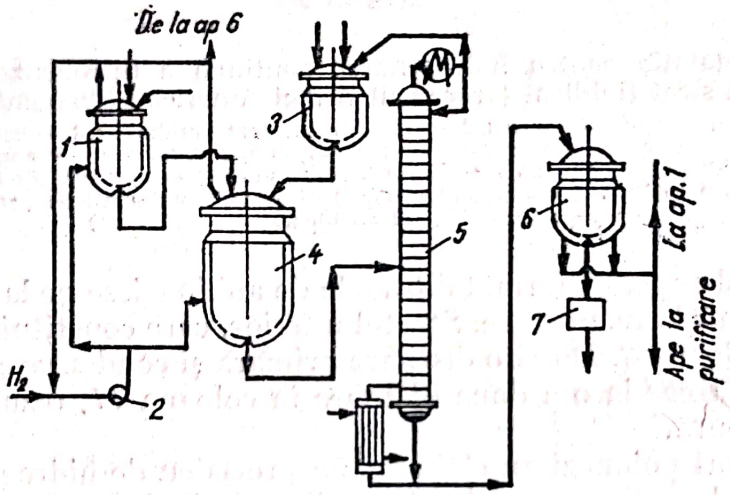


Fig. 5.21. Schema unei instalații pentru hidrogenarea catalitică în fază lichidă a nitroderivaților aromatici.

În acest mod se pot reduce nitrobenzenul, *p*-nitrotoluenul, *o*-clornitrobenzenul, *p*-clornitrobenzenul și *p*-nitrofenolul [127].

Antrachinon-2-sulfonatul de sodiu uscat și soluția de recirculare a catalizatorului de transfer de hidrogen se admit continuu în aparatul *1*, în scopul obținerii formei sale reduse. Hidrogenul se introduce, prin intermediul suflantei *2*, pe la partea inferioară a aparatului *1*, în cantitate de 2—3 ori mai mare decît necesarul stoichiometric.

Soluția alcoolică a compusului nitric se pregătește în aparatul *3*, la temperatura de 40—50°C. Această soluție, împreună cu soluția apoasă a catalizatorului redus din aparatul *1*, se admit continuu în reactorul *4* (raport 1/1). Masa de reacție se agită energic în scopul asigurării contactului intim între faze și menținerii catalizatorului în suspensie.

Pe la partea inferioară a aparatului *4* se introduce hidrogen (de 2—3 ori mai mult decît necesarul teoretic). Excesul de hidrogen iese pe la partea superioară și se reintroduce în proces prin suflanta *2*. Pentru prevenirea acumulării de gaze inerte în sistem, o parte din hidrogen este evacuat în atmosferă. În aparatul de reducere temperatura se menține la 40—50°C.

După separarea de catalizatorul eterogen, masa de reacție intră în coloana de rectificare *5*, pe la mijlocul acesteia. Pe la partea superioară a coloanei se colectează amestec de etanol și apă de compoziție apropiată de amestecul azeotrop. Reziduul coloanei constă din amestec de apă, amină și catalizator de transfer de hidrogen.

Cercetările efectuate au arătat că, prin admiterea amestecului de reacție pe la talerul al patrulea (socotit de la partea superioară a coloanei), la un număr total de talere teoretice egal cu 12 și o cifră de reflux $R=1$, conținutul de etanol în distilat este de 95%, iar în blaz de 0,1%.

Produsul din blaz trece la vasul de cristalizare *6* unde, prin răcire la 0—10°C, amina se separă din soluția apoasă a catalizatorului de transfer. O parte din soluție, corespunzătoare cantității de apă de reacție trece la purificare, iar restul se trimite la aparatul *7*, în vederea recirculării. Amina separată trece la uscătorul *7* și apoi la depozitare. Randament 95%.

5.6.4.2.1. **Obținerea toluilendiaminei** Reducerea catalitică a 2, 4- și 2, 6-dinitro-toluenului se poate efectua în mediu de solvent, care poate fi chiar toluilendiamina.

Conform unui brevet american [128], hidrogenarea 2, 4-dinitrotoluenului are loc într-o autoclavă, în soluție de 2, 4-toluilen-diamină 62%, în prezența catalizatorilor de platină și paladiu, pe diferite tipuri de cărbune activ (suprafață specifică 20—100 m^2/g). Activitatea catalizatorului este îmbunătățită prin adăugarea de oxizi, hidroxizi, carbonați de Fe, Ni, Co, Mg, Al, Mn, Cr, V, W. În autoclavă se introduce soluția de toluilendiamină, încălzită la 75—80°C, și catalizatorul. Se începe admisia hidrogenului (7,35 at), se pornește agitarea și se introduce în porțiuni 2, 4-dinitro-toluenul topit. Reducerea fiecărei porțiuni este însoțită de scăderea presiunii și creșterea temperaturii. Înainte de adăugarea unei noi porțiuni de nitroderivat presiunea hidrogenului se aduce din nou la 7,35 at. Masa de reacție se menține la 75—80°C. Soluția de aminoderivat se decantează, se filtrează, iar filtratul se distilă la vid, colectindu-se fracția cu p.f. 160—166°C/15 mm Hg. Randament 97—98,5%.

Prin aceeași metodă se poate obține β-naftilamina, *p*-anisidina, acidul diaminostilbendisulfonic.

Într-un brevet românesc [129], reducerea 2,4- și 2,6-dinitrotoluenului se efectuează cu gaz de sinteză (75% H_2, 25% N_2), la 150°C și presiune 50 at pe catalizator de cupru Raney, în mediu de toluen și toluilendiamină. Randament 96%.

5.7. REDUCEREA ELECTROCHIMICĂ

5.7.1. ASPECTE GENERALE

Din punct de vedere tehnic, electrosintezele organice oferă posibilitatea realizării a numeroase reacții cu viteze controlabile și selectivitate ridicată, fără adăugare de catalizatori.

În esență, electrosinteza organică implică conectarea a doi electrozi la o sursă de potențial controlat, plasarea electrozilor în contact cu soluția de reactanți dintr-o celulă și trecerea curentului electric de la un electrod la celălalt. Catodul servește drept sursă de electroni, iar anodul drept acceptor de electroni.

În figura 5.22 este dată o reprezentare schematică a distribuției de potențial între anod și catod într-o celulă electrolitică.

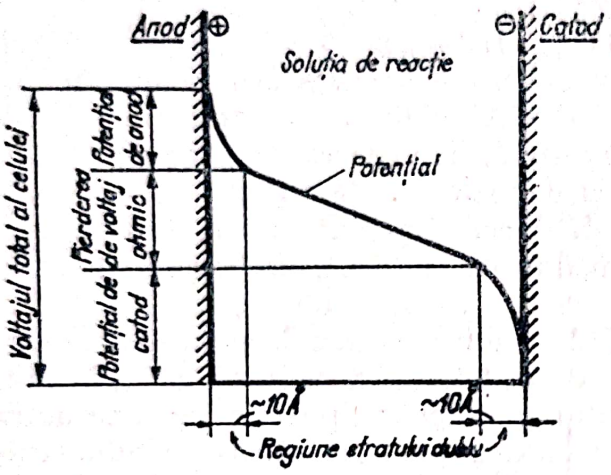


Fig. 5.22. Distribuția de potențial într-o celulă electrochimică.

Potențialul de electrod reprezintă diferența de potențial dintre electrodul solid și soluția înconjurătoare, care apare într-o zonă foarte îngustă, din imediata vecinătate a electrodului. În această privință, regiunea „stratului dublu" (fig. 5.22) [130], de aproximativ 10 Å grosime, prezintă o importanță deosebită deoarece structura sa diferă considerabil de cea a restului soluției. Voltajul în această zonă nu depinde direct de conductivitatea soluției, ci este o funcție de speciile aflate în soluție și de materialul electrodului. Astfel, în timp ce potențialul de electrod, care poate fi controlat arbitrar, este de ordinul a cîțiva volți, în interiorul stratului dublu se realizează cîmpuri electrice de peste 10^7 V/cm. Aceasta oferă posibilitatea furnizării de mari cantități de energie, capabile de ruperea legăturilor chimice, chiar la temperaturi scăzute.

Corespondența dintre potențialul aplicat electrodului, nivelul de energie atins și tipul speciilor chimice formate intermediar (radicali liberi, radicali cationici sau anionici, ioni carboniu, carbanioni) este ilustrată în figura 5.23.

Potențialele pozitive se referă la procesele de anod, iar cele negative la procesele de catod.

Procesul de reducere a derivaților nitrici la catod are loc după schema generală :

$$RNO_2 \xrightarrow{2H^+,2e} RNO \xrightarrow{2H^+,2e} RNHOH \xrightarrow{2H^+,2e} RNH_2$$

Prin reducere electrochimică se pot obține :

— *p*-aminofenol din nitrobenzen ;

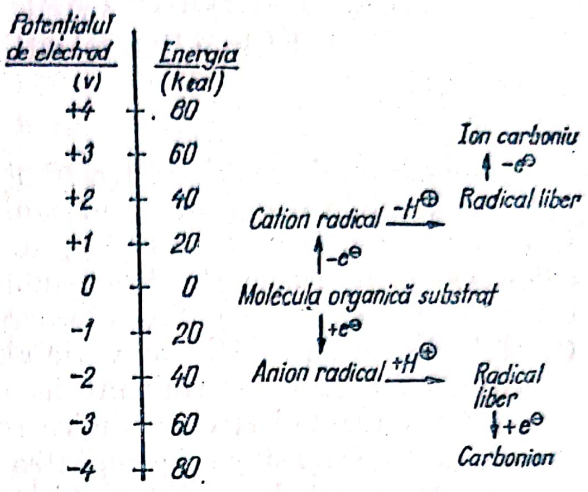


Fig. 5.23. Corelația între potențialul de electrod, energia furnizată și natura speciilor chimice intermediare.

— *p*-fenetidină din *p*-nitrofenol ;
— *p*-fenilendiamină din *o*-nitroanilină ;
— hidrazobenzen din nitrobenzen ;
— amidol din 2,4-dinitrofenol ;
— aminocrezoli din *o*- și *m*-nitrotolueni.

Alte produse importante obținute pe cale electrochimică sînt : *o*-aminobenzoatul de metil (antranilat de metil), utilizat ca produs odorant ; *p*-aminobenzoatul de etil, utilizat în sinteza novocainei; *o*-xilidina, materie primă pentru obținerea vitaminei B_2 ; acidul *p*-aminosalicilic (PAS). Interes practic prezintă, de asemenea, reducerea acidului 3-nitrobenzensulfonic la acid metanilic, intermediar valoros în industria coloranților ; a 2, 4-dinitro-fenolului la 2, 4-diamino-fenol (amidol), utilizat în industria fotografică.

Reducerea electrochimică oferă avantajul purității avansate a produselor, în condițiile micșorării numărului de faze tehnologice. De exemplu, reducerea electrochimică a nitrofenolilor conduce la randamente mai ridicate în derivații aminici corespunzători, comparativ cu metodele convenționale de reducere ; obținerea aminofenolilor prin procedeul Béchamp implică trepte suplimentare de separare și purificare a produsului datorită, în special, complexării fenolului cu fierul [31,131].

Pe de altă parte, costul mai ridicat al compusului obținut electrolitic comparativ cu procedeele clasice, precum și productivitatea mai mică a instalațiilor, sugerează folosirea metodei electrochimice la obținerea produselor de mic tonaj și înaltă puritate, necesare industriei de sinteză fină.

Apărută ca o metodă alternativă față de procedeele clasice, reducerea electrochimică a suscitat un deosebit interes. Primele reduceri electrochimice ale *o*-nitroanisolului au fost efectuate de Haussermann (1893), Elbs (1898, 1900) și Brandt (1903) [132-134]. Încă în anul 1943, Lingane, Swain și Fields [135] au arătat că există posibilitatea unor reduceri selective a compușilor organici, imposibil de realizat cu agenți de reducere chimici. De atunci, interesul pentru această metodă a crescut continuu [15,136—157] evoluînd de la studii de laborator la aplicații la scară industrială. Se citează, de exemplu, construirea unei instalații industriale de obținere a *p*-aminofenolului din nitrobenzen în Anglia [130].

5.7.2. FACTORII CARE INFLUENȚEAZĂ REDUCEREA ELECTROCHIMICĂ

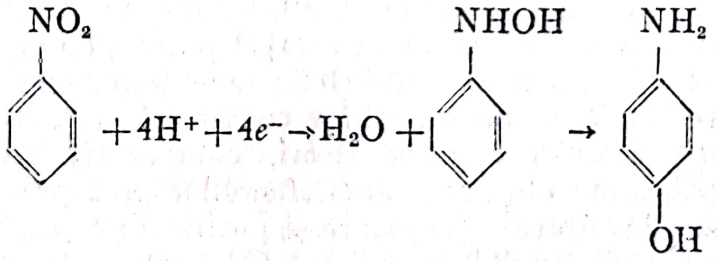
Viteza unui reacții electrochimice este determinată de o serie de factori: constantele de viteză și mecanismul procesului global de transfer de sarcină la suprafața electrodului, coeficientul de transfer de masă al speciilor la și de la suprafața electrodului, potențialul de electrod, *pH* și temperatură. Constanta de viteză pentru o anumită reacție depinde de materialul electrodului. Dintre variabilele enumerate, potențialul de electrod reprezintă factorul determinant în realizarea unei anumite reacții.

Viteza reacției electrochimice se exprimă, de obicei, ca densitatea de curent, adică intensitate pe unitatea de suprafață de electrod.

Ca și în cazul reacțiilor chimice, în sistemele electrochimice există posibilitatea desfășurării, pe lîngă reacția principală, a unor reacții secundare. Corespondentul electrochimic al randamentului din sistemele chimice este randamentul de curent, care reprezintă fracția din totalul de curent necesar pentru reacția dorită :

$$\eta = \frac{i(\text{reacția dorită})}{i(\text{total})}$$

Variind parametrii procesului electrochimic de reducere a nirobenzenului la *p*-aminofenol



Korczynski și Dylewski [152] au obținut rezultatele ilustrate în figurile 5.24—5.27.

S-au stabilit astfel condițiile optime, care au condus la randament în produs finit de circa 60%, randament de curent de circa 51% ; densitatea de curent catodică 7—10 A/dm², concentrația electrolitului 25—30%, temperatura 80—90°C.

Randamente mai mari în *p*-aminofenol (76%) și randamente de curent mai ridicate (83—84%) au fost obținute la reducerea electrochimică a *p*-nitrofenolului [36] cu catod rotativ. S-a lucrat cu H_2SO_4 10%, la o densitate de curent de 15 A/dm² și temperatură 50—60°C.

Studiul variației polarizării catodice în timpul reducerii *o*-nitroanisolului în emulsie alcalină, cu catod rotativ, cu depozit de plumb, la o densitate de curent de 25 A/dm², a indicat efectele combinate ale acțiunii depola-

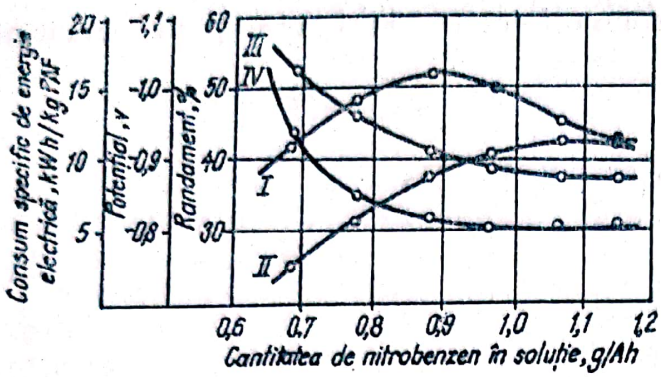
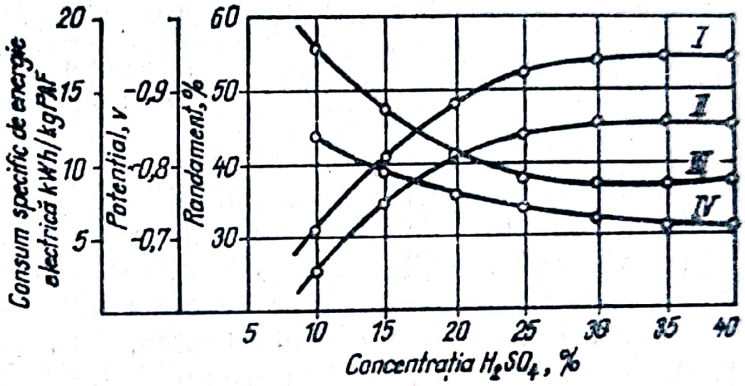


Fig. 5.24 Variația randamentului în *p*-aminofenol (*I*), a randamentului de curent (*II*), a consumului specific de energie electrică (*III*) și a potențialului catodic (*IV*) în funcție de cantitatea de nitrobenzen din soluție. Densitatea de curent catodică : 5 A/dm²; Temperatura : 80°C; Concentrația electrolitului : H_2SO_4 20%.

Fig. 5.25. Variația randamentului în *p*-aminofenol (*I*), a randamentului de curent (*II*), a consumului specific de energie electrică (*III*) și a potențialului catodic (*IV*) în funcție de concentrația acidului sulfuric în catolit. Densitatea de curent catodică : 5 A/dm²; Temperatura : 80°C.



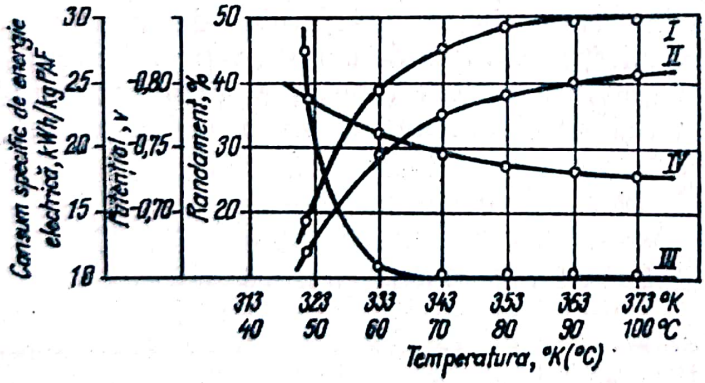
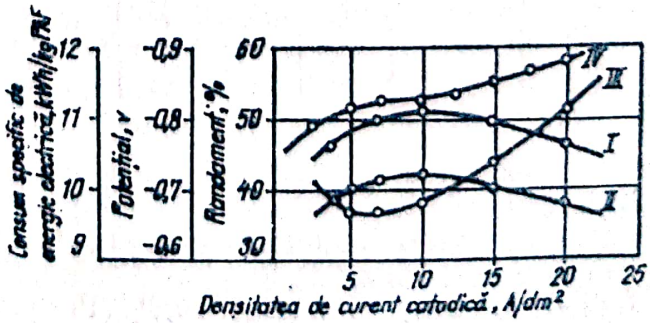


Fig. 5.26. Variația randamentului în *p*-aminofenol (*I*), a randamentului de curent (*II*), a consumului specific de energie electrică (*III*) și a potențialului catodic (*IV*) în funcție de densitatea de curent catodică. Temperatura : 80°C; Concentrația electrolitului : H_2SO_4 25%.

Fig. 5.27. Variația randamentului în *p*-aminofenol (*I*), a randamentului de curent (*II*), a consumului specific de energie electrică (*III*) și a potențialului catodic (*IV*) în funcție de temperatură. Densitatea de curent catodică : 5 A/dm²; Concentrația electrolitului : H_2SO_4 20%.



rizante provocate de diferiți compuși intermediari formați pe parcursul reacției (fig. 5.28) [150].

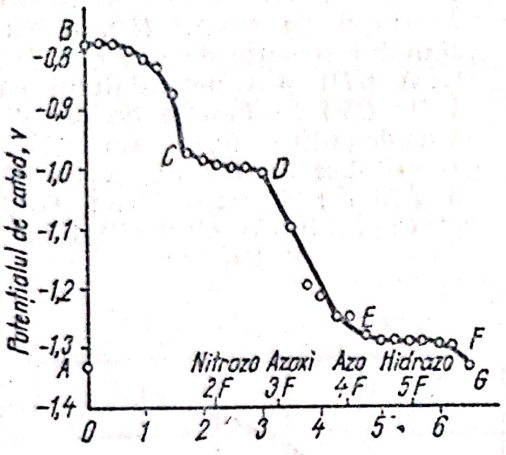


Fig. 5.28. Variația potențialului catodic în timpul reducerii electrochimice a *o*-nitroanisolului la hidrozoanisol (catolit: NaOH 10%; anolit NaOH 25%; temperatură 85°C).

Prima scădere bruscă a potențialului catodic (porțiunea *AB*) se datorește, probabil, depolarizării datorate *o*-nitroanisolului. Porțiunea *BC* reprezintă reducerea la treapta de nitrozoderivat, iar *CD* se datorește, probabil, acțiunii combinate de reducere a nitro- și nitrozo-derivaților la azoxiderivat. Următoarea scădere bruscă, *DE*, evidențiază reducerea la azo și/sau hidrazoderivat, în timp ce porțiunea *EF* este atribuită reducerii azoderivatului la hidrazoderivat.

Atanasiu și Dumitru [157] au studiat procesul de obținere a benzidinei pe cale electrochimică, urmărind corelația randamentului de curent cu temperatura, concentrația catolitului, densitatea de curent, raportul catolit/nitrobenzen. Condițiile optime stabilite pentru reducerea nitrobenzenului la hidrazobenzen, cu catod rotativ și petrol lampant ca solvent în faza a doua, sînt prezentate în tabelul 5.14.

Tabelul 5.14.

Condițiile optime de reducere electrolitică a nitrobenzenului la hidrazobenzen, cu catod rotativ

Concentrația		Temperatura, °C		Densitatea de curent, faza, A/dm²		Raport catolit/ RNO_2, cm³/cm³	Randament de, %		Turația, rot/min
anolit, g/l	catolit, %	faza I	faza II	I	II		substanță	curent	
120	3	70	70	10	2,5	4/1	88	92	200

Reducerea electrochimică a *o*-nitroanilinei la *o*-fenilendiamină în soluție alcalină de NaOH 2%, la temperatura de 70°C, pe catod confecționat din diverse materiale (Cu, Zn, Hg, Al, grafit, Sn, Pb, Fe, Ni, Pt,) la o densitate de curent de 10 A/cm² a condus la următoarele randamente: 88% (catod de Cu), 87% (Hg), 90,6%(Pb) [158].

Scanned with OKEN Scanner

5.7.3. TEHNOLOGII DE REDUCERE ELECTROCHIMICĂ

5.7.3.1. Obținerea benzidinei

Schema tehnologică a unei instalații pentru reducerea electrochimică a nitrobenzenului la hidrazobenzen și transpoziția acestuia la benzidină este ilustrată în figura 5.29 [159].

Reducerea nitrobenzenului se efectuează pe catod de oțel, în electrolizorul *1* cu diafragmă, sub agitare intensă. Din vasul de amestecare *2* se introduce în spațiul catodic nitrobenzen și soluție de NaOH 30%. Pentru menținerea activității constante a catodului, în electrolit se introduce o mică cantitate de oxid de plumb. În timpul electrolizei plumbul se depune pe suprafața catodului, formînd un strat spongios care permite creșterea randamentului în produs dorit.

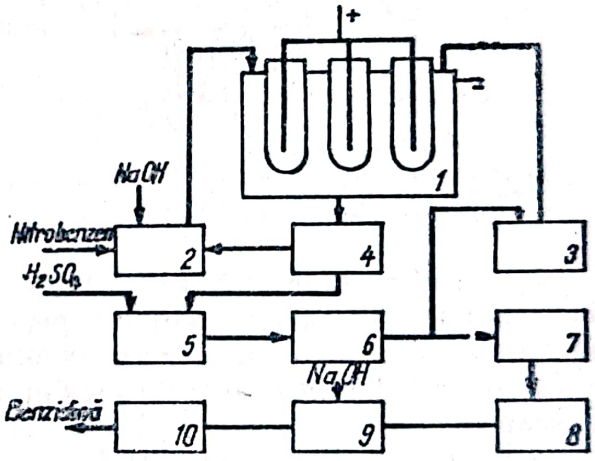


Fig. 5.29. Schema tehnologică a unei instalații pentru obținerea benzidinei pe cale electrochimică :
1 — electrolizor ; *2* — vas de amestecare ; *3* — vas măsură xilen ; *4, 6* — vase de separare ; *7* — vas de liniștire ; *8* — centrifugă ; *9* — coloană de distilare la vid ; *10* — vas colector benzidină.

La o densitate de curent de 2 A/dm² și temperatura soluției de 80°C randamentul în hidrazobenzen depășește 90%.

La sfîrșitul electrolizei, în electrolizor se introduce din vasul *3* xilen, care extrage hidrazobenzenul format, soluția fiind trecută apoi la separatorul *4*. De aici, stratul apos se întoarce la vasul de amestecare *2* unde se prepară electrolitul proaspăt, iar soluția de hidrazobenzen în xilen trece în vasul de transpoziție *5*, unde se efectuează transpoziția prin adăugare de acid sulfuric. Masa de reacție trece apoi la separatorul *6*, unde se separă xilenul de sulfatul de benzidină. Xilenul se recirculă. Precipitatul de sulfat de benzidină se centrifughează, se tratează cu alcalii și apoi se distilă la vid *9*. Randament în benzidină 85%.

5.7.3.2. Obținerea *p*-aminofenolului

În electrolizorul *3* (fig. 5.30) se încarcă acid sulfuric ($d=1,2$) și nitrobenzen. Electroliza se efectuează în prezență de catalizator ($HgSO_4$), la o

densitate de curent catodică de 2,5 A/dm². Catodul este confecționat din cupru sau metal Monel [159].

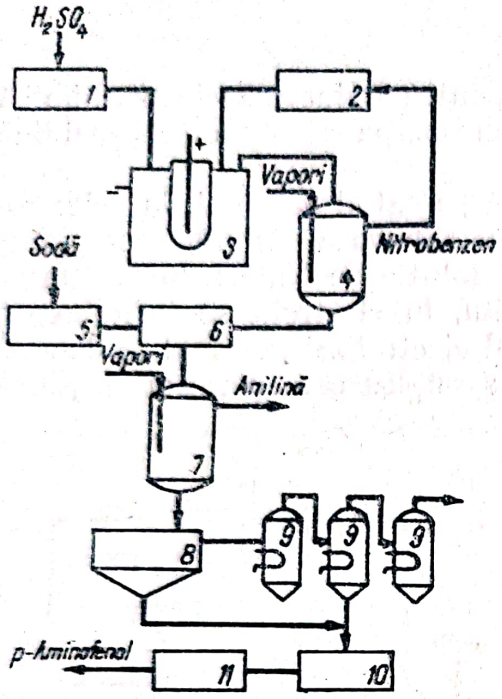


Fig. 5.30. Schema tehnologică a unei instalații pentru obținerea *p*-aminofenolului pe cale electrochimică :

1 — vas măsură H_2SO_4 ; *2* — vas măsură nitrobenzen ; *3* — electrolizor ; *4* — vas de antrenare cu vapori ; *5* — vas măsură soluție hidroxid ; *6* — vas neutralizare ; *7* — vas de antrenare cu vapori a anilinei ; *8* — vas de separare ; *9* — evaporatoare ; *10* — filtru ; *11* — uscător la vid.

La terminarea electrolizei, soluția acidă intră în vasul *4*, în care nitrobenzenul nereacționat se elimină prin antrenare cu vapori de apă. Soluția se filtrează și se neutralizează cu o soluție concentrată de hidroxid de sodiu. Soluția neutralizată se antrenează din nou cu vapori de apă pentru separarea anilinei.

Pentru obținerea produsului pur, este important ca în acest stadiu soluția să nu prezinte deloc reacție alcalină. De aceea, distilarea se conduce pînă la eliminarea completă a anilinei. Soluția fierbinte se filtrează pe cărbune activ și se menține un timp determinat la rece, în vasul de separare *8*. Se separă astfel *p*-aminofenolul, care se filtrează și se usucă la vid. Soluția din separatorul *8* se evaporă la vid în evaporatoarele *9*, în curent de hidrogen Soluția concentrată se răcește, iar *p*-aminofenolul depus se filtrează pe filtrul *10*, se spală cu soluție de bisulfit de sodiu și se usucă la vid. Randament 60%.

5.7.3.3. Obținerea 2,4-diamino-fenolului (amidol)

În aparatul *1* (fig. 5.31) [160], se pregătește soluția de H_2SO_4 50% care se trece prin vacuumare în vasul de măsură *2*.

Anolitul (H_2SO_4 20%) se încarcă din vasul de măsură *3*. Din vasele de măsură *2* și, respectiv *3*, catolitul și anolitul intră în electrolizorul *4*. Dinitrofenolul, amestecat pînă la omogenizare cu o cantitate nu prea mare de H_2SO_4 50%, se introduce în spațiul catodic al electrolizorului. Catolitul se încălzește la 85°C cu ajutorul apei calde care circulă prin mantaua electro-

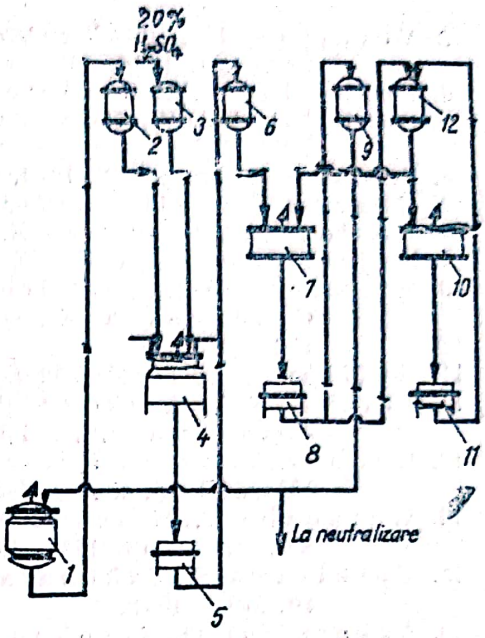


Fig. 5.31. Instalație de obținere a 2,4-diamino-fenolului pe cale electrochimică.

lizorului. Electroliza se conduce timp de 20 min., la o densitate de curent de 10 A/dm², iar apoi se scade la 5 A/dm². Durata totală a electrolizei este de 17—18 ore. În timpul sintezei nivelul anolitului se menține constant prin adăugare din vasul de măsură *3*. Procesul se conduce sub agitare, la temperatură constantă.

După electroliză, catolitul se răcește la 50—60 °C, masa de reacție se filtrează prin filtrul *5* și se trece în vasul de măsură *6*. De aici, masa de reacție trece în cristalizorul *7* unde se răcește mai întîi cu apă la 25—30°C, apoi cu solă la —1 pînă la —2°C. După două ore se depune sulfatul de amidol cristalin. Se filtrează la filtrul nuce *8*, iar filtratul trece în vasul colector *9*, de unde se recirculă la aparatul *1*.

După epuizarea acidului sulfuric (circa trei utilizări), filtratul din *9* se neutralizează și se evacuează. Pasta de sulfat de amidol se trece în cristalizorul *7*, se adaugă apă și soluție de $SnCl_2$ 2% în HCl. Se menține 20 min sub agitare la 50°C și se adaugă o cantitate calculată de $CaCl_2$ și cărbune activ. Cristalii de sulfat de calciu și cărbunele se filtrează pe filtrul nuce *8*, filtratul se colectează în vasul *12*, iar de aici trece în cristalizatorul *10*. După răcirea filtratului la 7—10°C se adaugă HCl conc. pînă la depunerea totală a clorhidratului de amidol. Se filtrează pe filtrul nuce *11*, iar filtratul se trece la vasul *7*, în vederea refolosirii la o cristalizare ulterioară. Clorhidratul de amidol se spală cu o mică cantitate de etanol.

În cazul folosirii unui catod de plumb, se obține un randament de 73—75% la o densitate de curent de 5 A/dm² și o tensiune de 2,8—3,2 V. Cu catod de nichel, la o tensiune de 2,5—2,9 V și aceeași densitate de curent se obține un randament în clorhidrat de amidol de 82—85%.

BIBLIOGRAFIE

1. Kirk-Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, 2nd Ed., vol. 2, John Willey and Sons, 1963, p. 418.
2. Venkataraman K., *The Chemistry of Synthetic Dyes*, vol. III, Academic Press, 1970.

45. Hurley R., Testa A.C., *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 4330, 1966.
46. Hashimoto S., Sunamoto J., Fujii H., Kano K., *Bull. Chem. Soc. Japan*, 41, 1249, 1968.
47. Barltrop J.A., Bunce N.J., *J. Chem. Soc.*, 1467, 1968.
48. Hashimoto S., Kano K., *Kogyo Kagaku Zasshi*, 72, 188, 1969.
49. Trotter W., Testa A.C., *J. Fiz. Chem.*, 74 ,845, 1970.
50. Hashimoto S., Kano K., Ueda K., *Bull. Chem. Soc. Japan*, 44, 1102, 1971
51. Finnegan R.A., Knutson D., *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 1670, 1968.
52. Hashimoto S., Kano K., *Bull. Chem. Soc. Japan*, 45, 549, 1972.
53. Hashimoto S., Kano K., *Bull. Chem. Soc. Japan*, 45, 852, 1972.
54. Rihani D.N., Narayanan T.K., Doraiswamy L.K., *Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop.*, 4 (47), 403, 1965.
55. Pasek J., Pexider V., Bilek O., Kozuch J., Brev. cehoslovac, Nr. 171777/1978, *Ref. J. Him.*, 2H 150π, 1979.
56. Teniuga V.S., Kruglikova T.A., Ovcinikov P.N., *Ref. J. Him.*, 20H, 202, 1974.
57. Thelen H., Schwerdtel W., Halcourt K., Swodenk W., Brev. R.F.G. Nr. 2214056/1973; *Ref. J. Him.*, 19H 178π, 1974.
58. Levi S., Spirov G., Naceva E., Penceva E., *Himia i industria* (R.P.B.), 49 (10), 447, 1977; *Ref. J. Him.*, 20H, 202, 1974.
59. Smonina V.P., Abdrahmanova R.M., Sokolski D.V., *Izv. VUZ S.S.S.R. Him. i. him. tehnol.*, 14 (7), 1019, 1971.
60. Bröcker F.J., *Chem. Ing. Techn.*, 47 (12), 513, 1975.
61. Lesiak T., Huszcza D., Sujkowska K., *Przem., Chem.* 40 (9), 506, 1961.
62. Yagi S., Miyauchi T., Yeh C., Yu, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 29, 194, 1956.
63. Hojo M., Takagi Y., Ogata Y., *J. Amer. Chem. Soc.*, 82 2459, 1960.
64. Hashimoto S., Sunamoto J., *Bull. Chem. Soc. Japan*, 39, 1207, 1966.
65. Dovell F.S., Ferguson W.E., Greenfield H., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop*, 9 (2), 224, 1970.
66. Sugimori A., *Bull. Chem. Soc. Japan*, 34, 407, 1961.
67. Urushibara Y., Nishimura S., *Bull. Chem. Soc. Japan*, 27, 480, 1954.
68. Urushibara Y., Nishimura S., Nehara H., *Bull. Chem. Soc. Japan.*, 28, 446, 1955.
69. Ivanova R.B., Hidekeli M.J., *J. Obs. Him.*, 39 (11), 2394, 1969.
70. Datta M.C., Saha C.R., Sen D., *Chem. and Ind.*, 24, 1057, 1975.
71. Yao H.C., Emmet P.H., *J. Amer, Chem. Soc.*. 81, 4125, 1959.
72. Yao H.C., Emmet P.H., *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 796, 1961.
73. Adams R., Cohen F.L., Rees O.W., *J. Amer. Chem. Soc.*, 49, 1093, 1927.
74. Kornblum N., Iffland D.C., *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 2137, 1949.
75. Allison F., Compte J.L., Fierz-David H.E., *Helv. Chim. Acta.*, 34, 818, 1951.
76. Yao H.C., Emmett P.H., *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 799, 1961.
77. Lupuşor Gh., Merică Ec., Gorea C., Gorduza V., *Ingineria sintezei intermediarilor aromatici. vol. I. Baze teoretice*, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1977.
78. Mejstrikova M., *Collection Czech. Chem. Commun.*, 39, 2740, 1974.
79. Seshadri D.N., Viswanath D.S., Kuloor N.R., *Indian J. Technol.*, 7, 197, 1969.
80. Hashimoto S., Sunamoto J., *Bull. Chem. Soc. Japan*, 39, 100, 1966.
81. Hashimoto S., Sunamoto J., *Bull. Chem. Soc. Japan*, 40, 2860, 1967.
82. Goldschmidt H., Larsen H. Z., *Physik. Chem.*, 71, 437, 1910.
83. Hashimoto S., Sunamoto J., Aoki A., *Bull. Chem. Soc. Japan*, 40, 2867, 1967
84. Shine H.J., Trisler J.C., *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 4054, 1960.
85. Banthorpc D.V., Hughes E.D., Ingold C.K., *J. Chem. Soc.*, 2864, 1964.
86, Banthorpe D.V., Ingold C.K., O'Sullivan M., *J. Chem. Soc.*, B, 624, 1968.
87. Hammond G.S., Shine H.J., *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 220, 1950.
88. Shine H.J., *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 4807, 1956.
89. Shine H.J., Snell R.L., *Chem. and Ind.*, 706, 1957.
90. Krolik L.G., Lukasevici V.O., *Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R.*, 65, 37, 1949.
91. Olah G.A., Dunne K., Kelly D.P., Mo Y.K., *J. Amer. Chem. Soc.*, 94, 7438, 197
92. Vecera M., Petranek J., Gasparic J., *Chem. and Ind.*, 99, 1956.

Scanned with OKEN Scanner

136. Fioşin M. Ya., Balievski K.K., Izgarişev N.A., *Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R.*, 104, 744, 1955.
137. Slotta K., Kethur R., *Ber.*, 71, 335, 1938.
138. Zinin N., *J. Prikl. Him.*, 36, 93, 1945.
139. Winslow N.M., *Trans. Electrochem. Soc.*, 88, 81, 1945.
140. Swann S., *Trans. Electrochem. Soc.*, 92, 427, 1947.
141. Swann S., *J. Electrochem. Soc.*, 99, 460, 1952.
142. Geske D.H., Maki A.N., *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 2671, 1960.
143. Pearson J., *Trans. Faraday Soc.*, 44, 683, 1948.
144. Page J.E., Smith J.V., Waller J.G., *J. Phys. Colloid. Chem.*, 53, 545, 1949.
145. Maki A.H., Geske D.H., *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1852, 1961.
146. Udupa K., Subramanian G., Udupa H., *Bull. Acad. Polon. Sci.*, 9, 419, 1961.
147. Geske D.H., Ragle J.L., Bambenek M.A., Balch A.L., *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 987, 1964.
148. Jubault M., *C. r. Acad. Sci.*, C 270, Nr. 20, 1671, 1970.
149. Stocesova D., *Collection Czech. Chem. Commun.*, 14, 615, 1949.
150. Udupa K.S., Subramanian G.S., Udupa H.V., *Bull. Chem. Soc. Japan*, 35, 1168, 1962.
151. Harwood W.H., Hurd R.M., Jordan W.H., Jr, *Ind. Eng. Chem. Process. Des. Develop.*, 2 (1), 72, 1963.
152. Korczynski A., Dylewski R., *Przem. Chem.*, 48, (3) 156, 1969.
153. Glicksman R., Morehouse C.K., *J. Electrochem. Soc.*, 105, 299, 1958.
154. Tomat R., *La Chimica e l'industria*, 52, (5) 438, 1970.
155. Homutov N.E., Kasatonova I.V., *J. Prikl. Him.*, 34, 860, 1961.
156. Homutov N.E., Filippova T.I., *Ttrudî MHTI im D.I. Mendeleeva*, 32, 147, 1961.
157. Atanasiu I., Dumitru Gh., *Rev. Chimie*, 3, 129, 1958.
158. Ter Minasyan L.E., *Izvest. Akad. Nauk Armyan S.S.R. Him. Nauki*, 11, 221, 1958. C.A., 53, 5916e, 1959.
159. Fioşin Ya, Tomilov A.P., *Him. Prom.*, 243, 1967.
160. Bezuglii V.D., Kotok L.A., Ostis E.K., Ekeli V.A., Ramakaeva R.F., *Him. Prom.*, 17, 1975.

6. ACILAREA AMINELOR AROMATICE

6.1. ASPECTE GENERALE

Procesul de înlocuire a unui atom de hidrogen din gruparea aminică cu o grupă acil se numește *acilare*. Produșii obținuți prin acilarea aminelor poartă numele de *arilamide* sau *arilide*:

$$ArNH_2 + XAc \xrightarrow[-HX]{} ArNH{-}Ac$$

X=OH, Cl, OAc etc.

Principalele grupe acil întîlnite în arilide sînt:

formil —C(=O)H

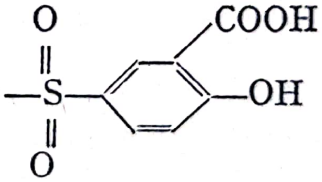
acetil —C(=O)CH$_3$

benzoil —C(=O)C$_6$H$_5$

carboxil —C(=O)OH

carbonil —C(=O)—

p-nitrobenzoil —C(=O)C$_6$H$_4$NO$_2$

sulfosalicil 

Acilarea se efectuează în mai multe scopuri:

— protejarea grupei aminice dintr-un intermediar aromatic ce urmează a fi supus unei prelucrări ulterioare;

— mărirea rezistenței grupei aminice primare față de agenții de oxidare sau lumină;

— separarea unui amestec de amine primare, secundare și terțiare.

În industria de sinteză fină se supune procesului de acilare o gamă largă de amine aromatice, dintre care cele mai importante sînt: anilina, *o*- și *p*-toluidina, 4-clor- și 4-brom-anisidina, ß-clor-4, 6- și 4-clor-2, 5-dimetoxi-anilina, 1- și 2-naftilamina, dianisidina.

Arilidele se utilizează în special în procesele de obținere a coloranților și în cele de sinteză a unor medicamente (sulfamide). Pentru industria coloranților prezintă importanță arilidele acizilor hidroxiarilcarboxilici și cele ale esterului acetilacetic. Corelarea corespunzătoare între amină, agent de acilare și sarea de diazoniu cu care se cuplează arilamida permite obținerea unei game largi de culori și nuanțe de la galben pînă la negru. De exemplu, amida acidului 2-hidroxi-3-naftoic cu anilina, cuplată cu sarea de diazoniu a *m*-cloranilinei, vopsește în *portocaliu*. Amida acidului 2-hidroxiantracen-3-carboxilic cu *o*-toluidina, cuplată cu sarea de diazoniu a 4-benzamido-2,5-dietoxi-anilinei, vopsește în *verde închis*. Cuplarea sării de diazoniu a 4'-amino-5'-etoxi-4-(*p*-aminofenilamino)-2'-metil-azobenzenului conduce la un colorant *negru*.

Principalele arilamide cu aplicații în sinteza fină sînt:

Acetanilida. Se utilizează la prepararea sulfamidelor, 4-nitroanilinei, 1, 4-fenilendiaminelor. Alte aplicații ale acetanilidei includ folosirea sa ca aditiv la lacurile pe bază de esteri celulozici și ca accelerator de vulcanizare. Derivatul bromurat al acetanilidei are acțiune analgezică și antipiretică.

Acetoacetanilida. Servește la fabricarea pigmenților azoici.

Acidul carbonil I [N, N'-bis (5-hidroxi-7-sulfonaftil)-2-uree] constituie o valoroasă componentă de cuplare pentru obținerea coloranților azoici substantivi.

Acidul acetil H. Este utilizat la sinteza unor coloranți azoici rezistenți.

Azonaftolii (*azotolii*). Se folosesc la fabricarea pigmenților și coloranților azoici de developare.

6.2. AGENȚI DE ACILARE

Agenții de acilare utilizați aparțin următoarelor clase de compuși:

— acizi (formic, acetic, benzoic, oxalic, 2,ß-hidroxi-naftoic);

— anhidride (acetică, benzoică, difluoranhidrida acidului izoftalic);

— cloruri acide (clorură de acetil, clorură de benzoil, fosgen, clorura acidului benzensulfonic, clorura acidului toluensulfonic);

— esteri (ester acetilacetic, benzoilacetic, *p*-nitrobenzoilacetic).

Acidul formic poate fi întrebuințat ca atare la formilare. În majoritatea cazurilor, însă, legătura radicalului formil cu atomul de azot în aminele acilate este mai puțin stabilă decît cea a acetilului. De acest fapt trebuie să se țină seama, în special, atunci cînd scopul acilării este protejarea grupei aminice (de exemplu, în vederea nitrării aminei).

Acidul acetic. Introducerea grupei acetil se realizează cu acid acetic de diverse concentrații, reacția fiind favorizată de concentrații mai ridicate ale acestuia. Acilarea cu acid acetic se poate efectua și în prezența unui solvent care să formeze cu apa rezultată din reacție un amestec azeotrop (benzen, toluen, xilen).

Anhidrida acetică este un agent de acetilare energic. Prin reacția cu amina este pus în libertate un mol de acid acetic care favorizează, la rîndul său, acetilarea.

Clorurile acide reacționează mai ușor la temperaturi mai joase decît acizii corespunzători.

Fosgenul interacționează ușor cu aminele aromatice, în mediu alcalin (pentru legarea acidului clorhidric).

$$ArNH_2 + Cl{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}Cl + H_2NAr \xrightarrow[-2HCl]{} ArNH{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}HNAr$$

Esterii acizilor β-cetoncarboxilici reacționează cu aminele aromatice, conform ecuației:

$$ArNH_2 + CH_3COCH_2COOC_2H_5 \rightarrow ArNHCOCH_2COCH_3 + C_2H_5OH$$

Alcoolul care se formează în timpul reacției se elimină continuu. Pentru creșterea randamentului în arilidă, în masa de reacție se adaugă trietanolamină (1—2% din greutatea aminei).

Tabelul 6.1. cuprinde exemple de reacții de acilare.

Tabelul 6.1.

Reacții de acilare

Amina supusă acilării	Agentul de acilare	Mediul de reacție	Bibliografie
Anilină	Acid acetic	—	1
Anilină	Anhidridă acetică	Benzen cu adaos de acid acetic	2
Anilină	Anhidridă benzoică	Benzen; benzen+acid benzoic	3
Anilină	Cloruri de benzoil substituite	Benzen, toluen, clorbenzen, anisol, nitrobenzen, dioxan	4,5
Anilină	Dicloranhidridele acizi izo- și tereftalici	—	6
Anilină	Difluoranhidrida acidului izoftalic	N, N-Dimetilacetamidă	7
Anilină	Benzensulfoclorură	Alcool metilic, etilic, propilic, butilic, amilic, hexilic, heptilic	8
m-Cloranilină	Anhidridă acetic	Benzen	2
m-Cloranilină	Anhidridă acetică	Hexan, benzen, nitrobenzen, toluen, ciclohexan	9,10
o-Cloranilină	Clorură de benzoil	Acetonă, acetonitril, anisol	11
p-Nitroanilină	Cloranhidride ale acizilor aromatici	Acetonitril dimetilacetamidă, N-metilpirolidonă	12
o-Toluidină	Clorură de benzoil	Acetonă, acetonitril	11
Aminoantrachinone	Clorură de acriloil	Dioxan în soluție alcalină	13
1,4-Fenilen-diamină	Cloranhidrida acidului 2,3-oxinaftoic	Benzen	14
2,5-Diclor-1,4-fenilen-diamină	Idem	Idem	14
p-Fenilendiamină	Clorură de benzoil,	Benzen	15
Benzidină	Clorură de picril idem	Idem	15

6.3. CINETICA ACILĂRII. FACTORII CARE INFLUENȚEAZĂ PROCESUL

Studiind cinetica acetilării anilinei cu *acid acetic*,

$$C_6H_5NH_2 + CH_3COOH \rightarrow C_6H_5NHCOCH_3 + H_2O$$

Rees [16] a stabilit că aceasta este o reacție de ordinul doi, cu o energie de activare de 13 kcal/mol.

O energie de activare de valoare apropiată a fost găsită de cercetători indieni [1]. Aceștia au stabilit că datele experimentale sînt reprezentate satisfăcător de ecuația de viteză de ordinul doi, ireversibilă :

$$\log \frac{(2-x)}{1-x} = 0{,}301 + 0{,}4343 \cdot A \cdot e^{-E/RT} E_x t \qquad (6.1)$$

în care : x reprezintă conversia aminei ;
A—factorul de frecvență ;
E—energia de activare ;
T—temperatura, K ;
R—constanta gazelor ;
E_x—excesul de acid față de anilină, (C_{Acid}—$C_{Anilină}$)
t—timpul.

Ecuația de viteză de ordinul doi, ireversibilă, este valabilă pînă la o conversie de 86%. Reacția nu se poate desfășura total dacă nu se elimină apa din mediul de reacție. Apa se elimină prin distilare azeotropă cu un solvent (benzen).

Interacțiunea aminelor aromatice primare cu *anhidridă acetică*, în benzen, este un proces autocatalitic, ca urmare a formării acidului acetic, care accelerează acetilarea. Adăugarea de acid acetic mărește mult viteza de reacție. Procesul global este rezultatul a două procese paralele: o reacție necatalitică lentă și una catalitică rapidă [2] :

$$-\frac{d[(CH_3CO)_2O]}{d\tau} = k_n[(CH_3CO)_2O][ArNH_2] +$$

$$+ k_c[(CH_3CO)_2O][ArNH_2][CH_3COOH]$$

în care : k_n și k_c reprezintă constantele de viteză pentru reacțiile necatalitică și, respectiv, catalitică (tabelul 6.2).

Tabelul 6.2.

Valorile k_n și k_c pentru acetilarea unor amine aromatice cu anhidridă acetică, la 25°C

	Anilină	*p*-Cloranilină	*m*-Cloranilină	*p*-Nitroanilină
k_n, l/mol.s	0,0355	0,0100	0,00227	0,0000281
k_c, $l^2/mol^2.s$	76,9	26,7	7,56	0,120
k_c/k_n	2 166	2 670	3 330	4 270

În cazul acilării anilinei cu *anhidridă benzoică*, mici adaosuri de acid benzoic au acţiune catalitică, remarcîndu-se o creştere a vitezei de reacţie, chiar la adăugarea unor cantităţi mici de acid benzoic [3]. Efecte catalitice similare au fost remarcate la adăugarea de acizi izoftalic şi benzoic în reacţiile de acilare a anilinei cu difluoranhidrida acidului izoftalic [7].

Investigînd acilarea anilinei cu *acid 2, 3-oxinaftoic*, Reichel şi Purdela [17] au stabilit că adaosul de uree în mediul de reacţie permite obţinerea unui produs acilat relativ pur, (p.t.>246°C), dar cu randament scăzut. În prezenţa clorurii de aluminiu randamentul creşte mult (tabelul 6.3) dar puritatea este mai scăzută.

Tabelul 6.3.

Efectul unor adaosuri la acilarea anilinei cu acid 2,3,-oxinaftoic

Cantitatea de materii prime, g			Adaos la amestec	Produsul acilat	
Acid 2,3-oxinaftoic	Anilină	PCl_3		Randamentul, %	Puritate, p.t.°C
3,84	2,5	2,0	—	74,6	239
3,84	5,0	2,0	—	84,6	242
3,84	2,5	2,0	2,5 g $CO(NH_2)_2$	75,0	247
3,84	2,5	2,0	0,1 g $AlCl_3$	90,3	240
3,84	2,5	2,0	$CO(NH_2)_2+AlCl_3$	87,4	248

Se remarcă efectul pozitiv al adaosului mixt de uree şi clorură de aluminiu.

S-a arătat că în cazul acilării aminelor aromatice cu *dicloranhidridele acizilor izo- şi tereftalic* raportul constantelor de viteză ale reacţiilor aminelor cu prima şi a doua grupă a anhidridei depinde de bazicitatea aminei şi este egal cu aproximativ doi pentru acilarea anilinei cu dicloranhidrida acidului izoftalic şi cu patru pentru acilarea cu dicloranhidrida acidului tereftalic [6].

Studiul cineticii reacţiei de acilare a anilinei cu *benzensulfoclorură* în alcooli normali a evidenţiat scăderea constantei de viteză cu creşterea catenei alcoolului [8]. S-au găsit următoarele valori ale constantei de viteză (k_m, $l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$), la 25°C:

$k_m = 5{,}88 \cdot 10^{-2}$ în metanol; $1{,}85 \cdot 10^{-2}$ în pentanol;
$4{,}17 \cdot 10^{-2}$ în etanol; $1{,}51 \cdot 10^{-2}$ în hexanol;
$3{,}03 \cdot 10^{-2}$ în propanol; $1{,}48 \cdot 10^{-2}$ în heptanol.
$2{,}4 \cdot 10^{-2}$ în butanol;

În cazul acilării aminelor cu cloruri acide, creşterea bazicităţii solventului conduce la o creştere importantă a vitezei de reacţie. În solvenţii ce conţin oxigen şi azot constanta de viteză este mai mare decît în solvenţii nepolari [5, 11, 12], în timp ce la acilarea cu anhidride corelaţia viteză—polaritate este inversă [9].

Scanned with OKEN Scanner

6.4. TEHNOLOGIA ACILĂRII

6.4.1. FORMILAREA ŞI ACETILAREA

Formilarea aminelor aromatice se efectuează prin încălzirea acestora cu un mic exces de acid formic sub reflux (120—130°C). În aparatul de formilare se încarcă amina (de exemplu anilina), se adaugă sub agitare acidul formic şi se încălzeşte la fierbere. Spre sfîrşitul reacţiei se distilă apa şi acidul formic nereacţionat. Apoi se distilă la vid anilina nereacţionată.

Acetilarea cu acid acetic (100% sau 80%) se conduce în reactoare de aluminiu sau oţel protejat antiacid, prevăzute cu sistem de încălzire-răcire şi condensator de reflux (fig. 6.1).

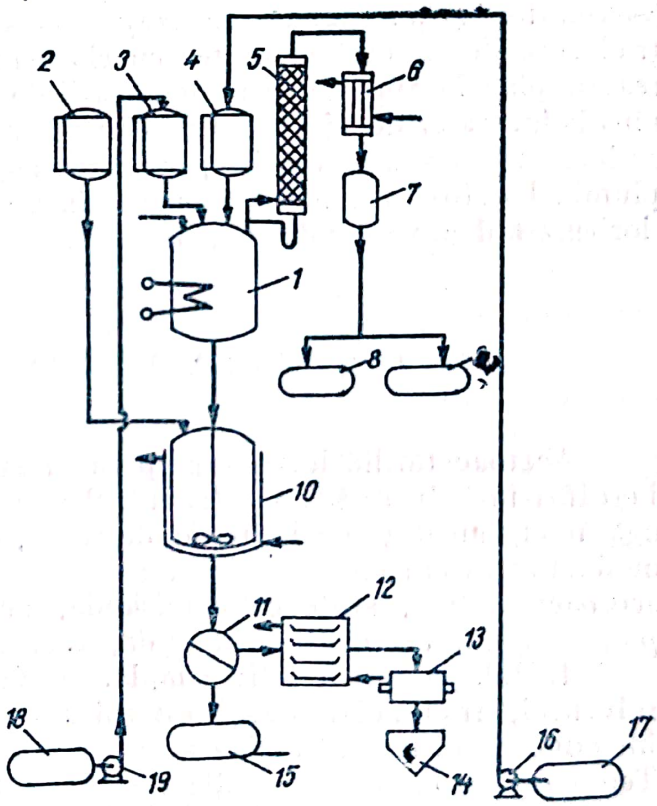


Fig. 6.1. Schema tehnologică a instalaţiei de fabricare a acetanilidei :
1 — reactor ; *2* — *4* — vase dozatoare ; *5* — coloană de fracţionare ; *6* — condensator ; *7* — vas intermediar ; *8*, *9*, *15*, *17*, *18* — rezervoare ; *10* — cristalizor ; *11* — centrifugă ; *12* — uscător ; *13* — moară cu bile ; *14* — ambalare ; *16*, *19* — pompe.

În reactor se încarcă anilină şi acid acetic în exces. Se încălzeşte masa de reacţie progresiv, pînă la 114—116°C, cînd începe distilarea azeotropului apă-acid acetic. La sfîrşitul reacţiei temperatura în reactor este de circa 220°C, iar la vîrful coloanei 116-118°C. Masa de reacţie se trece la cristalizare în cristalizorul *10*, turnîndu-se peste apă acidulată cu acid clorhidric, care are rolul de a solubiliza amina nereacţionată. Cristalii de acetanilidă se separă prin centrifugare şi se usucă în uscătoare cu tăvi.

Prin recristalizare din apă se poate obţine un produs pur [18].

Conform unui brevet polonez [19], *p*-toluidina se acetilează prin tratare cu anhidridă acetică, în exces de circa 20%, în prezenţa unor agenţi de des-

hidratare (H_2SO_4, $K_2S_2O_8$, $Na_2S_2O_7$). N-acetil-*p*-toluidina se precipită cu apă care conține un aduct oxid de etilenă-amină alifatică (stearil amină) sau un alcool alifatic.

6.4.2. OBȚINEREA AZONAFTOLILOR

Arilidele acizilor hidroxiarilcarboxilici (azonaftoli) se pot obține prin tratarea aminei, fie cu acidul hidroxiarilcarboxilic, în prezența triclorurii de fosfor, clorurii de tionil sau oxiclorurii de fosfor, fie cu clorura acidă corespunzătoare, în mediu de solvent (toluen, clorbenzen).

Cel mai simplu azonaftol, Azonaftolul A, se obține din anilină și acid 2-hidroxi-3-naftoic. În reactor se introduce solventul (clorbenzen), acidul β-oxinaftoic și anilina. Se încălzește masa de reacție și se adaugă treptat triclorura de fosfor în amestec cu clorbenzen. Se încălzește apoi masa de reacție pînă în apropierea temperaturii de fierbere a solventului și se agită pînă la încetarea degajării de acid clorhidric. Datorită agresivității mediului, se lucrează în aparat emailat, prevăzut cu agitator acoperit cu textolit sau plumb. La sfîrșitul reacției, se neutralizează masa cu alcalii, se antrenează clorbenzenul cu vapori de apă, iar azotolul se filtrează, se spală și se usucă [20].

6.4.3. OBȚINEREA ACETOACETARILIDELOR

Acetoacetarilidele se pot prepara din amină și ester acetilacetic, prin fierbere într-un solvent adecvat (xilen). Pentru mărirea vitezei de reacție se adaugă mici cantități de hidroxid de sodiu, piridină sau trietanolamină. Prin metoda cu ester se pot fabrica într-o instalație comună diverse arilamide: acetoacetanilida, acetoacet-*o*-anisidida, acetoacet-*o*-cloranilida, acetoacet-*p*-cloranilida, acetoacet-*o*-toluidida, acetocet-*m*-xilidida etc.

Instalația este relativ simplă. În vasul de condensare se introduce solventul, trietanolamina și esterul acetilacetic (proaspăt preparat). Se introduce apoi treptat amina aromatică. Etanolul format în reacție distilă. Temperatura masei de reacție este 140—145°C. După adăugarea anilinei se menține masa de reacție sub încălzire, pînă cînd distilă numai xilen. Se răcește amestecul de reacție la 4—7°C, se centrifughează, iar precipitatul se spală cu xilen și se usucă la 58°C, la vid (15 mm Hg).

Metode mai noi folosesc ca agent de acilare dicetena [21—23]. Astfel, acetoacetarilamidele se prepară prin reacția aminelor aromatice primare sau secundare cu dicetena, la 55—70°C, în prezența unor catalizatori amine alifatice terțiare sau a sărurilor acestora cu acizi slabi, în toluen. Produsul cristalizat format se centrifughează și se spală cu toluen [21].

Într-o altă variantă, acetoacetarilidele se obțin prin interacțiunea aminelor aromatice primare sau diaminelor, cu dicetenă, în mediu apos, la 0—50°C. În zona de reacție se introduc concomitent, încet, cantitățile

stoichiometrice din ambii reactanți, în prezența a 3—4 părți apă pentru o parte din fiecare reactant. Dicetena se folosește sub formă de soluție (de exemplu, în acetonă). Agitarea se continuă circa 1,5 ore, se răcește la 10°C și apoi se filtrează. Aparatul se spală cu apă rece, iar apele de spălare se adaugă la pasta de pe filtru. După uscare la vid, la 60°C, se obține acetoacetarilidă 99,4% [22].

Prin reacția *o*-cloranilinei cu dicetena, în soluție apoasă, la temperatură de 10—50°C, în prezență de acetonă și acid clorhidric drept catalizator, s-a obținut acetoacet-*o*-cloranilidă de puritate 99,8%, cu randament de 88—90% [23].

BIBLIOGRAFIE

1. Shah B.M., Hussain S.Z., *Indian J. Technol.*, 4 (10), 287, 1966.
2. Litvinenko L.M., Alexandrova D.M., *Ukr. him. jurnal*, 27 (2), 212, 1961.
3. Litvinenko L.M., Alexandrova D.M., Jilinskaia A.A., *Ukr. him. jurnal*, 26 (4), 476, 1960.
4. Kurîțîn L.V., Izv. VUZ S.S.S.R., *Him i him. tehnol.*, 15 (1), 149, 1972.
5. Kuriţîn L.V., Izv. VUZ S.S.S.R., *Him. i him. tehnol.*, 17, 521, 1974.
6. Kuriţîn L.V., Kuriţîna V.M., *J. Org. Him.*, 8, 1469, 1972.
7. Kuriţîn L.V., Kuriţîna V.M., Izv. VUZ S.S.S.R., *Him. i him. tehnol.*, 15 (8), 1175, 1972.
8. Kuriţîn L.V., Izv. VUZ S.S.S.R., *Him i him. tehnol.*, 12 (8), 1037, 1969.
9. Oleinik N.M., Sorokin M.N., Litvinenko L.M., *Ukr. him. jurnal*, 38 (4), 343, 1972.
10. Litvinenko L.M., Oleinik N.M., Sorokin M.N., *Ukr. him. jurnal*, 34, 357, 1968.
11. Kuriţîn L.V., Kuriţîna V.M., Izv. VUZ S.S.S.R., *Him. i him. tehnol*, 14 (8), 1187, 1971.
12. Pliasovskaia S.V., Kardaș I.E., Pravednikov A.N., *Vîsokomol. soedin.*, 19 (2), 135, 1977.
13. Borodkin V.F., Semenova T.S., Izv. VUZ S.S.S.R., *Him i him. tehnol.*, 12 (8), 1716, 1969.
14. Kuzneţova S.S., Balandina N.P., Izv. VUZ S.S.S.R., *Him. i him. tehnol.*, 17 (7), 1063, 1974.
15. Litvinenko L.M., Popova R.S., *J. Org. Him.*, 3 (4), 718, 1967.
16. Rees T., *Analyt. Chem.*, 26, 226, 1954
17. Reichel I., Purdela D., *Rev. Chim.*, 11, 612, 1958.
18. Korpal W., Badzynski M., Bardyga R., Domoradzki M., Sobczak E., Brev. polonez, Nr. 167311/1976; *Ref. j. him.*, 11H 198π, 1978.
19. Haladaj W., Korzeniowska J., Brev. polonez, Nr. 70060/1974; *Ref. j. him.*, 11H 158π, 1976.
20. Gurvici Ia. A., Kumok S.T., *Himiia i tehnologhia promejutocinîh produktov i organiceskih krasitelei*, Izv. Vîsșaia șckola, Moskva, 1968.
21. Branch S.J., Brev. englez, Nr. 962227/1964; *Ref. j. him.*, 6 H 146π, 1966.
22. Pelly R.L., Brev. francez, Nr. 1451064/1966; *Ref. j. him.*, 24 H 292π, 1967.
23. Lukzak J., Budzicz T., Krach H., Raczynska E., Brev. polonez, Nr. 168751/1977; *Ref. j. him.*, 14 H 66π, 1978.

Scanned with OKEN Scanner

7. OXIDAREA

7.1. ASPECTE GENERALE

Numeroasele utilizări ale compușilor aromatici ce conțin oxigen, atît în industria organică de mare tonaj cît și în cea de sinteză fină, accesibilitatea materiilor prime și costul redus al aerului—principalul agent de oxidare—au determinat poziția dominantă a procesului de oxidare în industria de sinteză organică.

Oxidarea compușilor aromatici poate fi totală, cu formarea produselor de combustie corespunzătoare (CO_2, CO,H_2O, N_2, SO_2 etc), sau parțială, cu obținerea unor produși în care se poate regăsi sau nu scheletul hidrocarbonat inițial. Prin alegerea adecvată a condițiilor de proces se evită combustia totală și se favorizează obținerea produsului de oxidare parțială dorit.

Principalele tipuri de reacții de oxidare sînt următoatele [1—2]:

— introducerea unui atom de oxigen în molecula compusului inițial (oxidarea unei aldehide la un acid sau a unei hidrocarburi la un alcool, oxidarea aminelor la *p*-aminofenoli);

— dehidrogenarea (obținerea aldehidelor din derivați metilați ai benzenului);

— dehidrogenarea combinată cu o condensare (formare difenilului din două molecule de benzen, formarea stilbenului din două molecule de toluen);

— oxidarea cu distrugerea ciclului aromat (formarea anhidridei maleice din benzen, a anhidridei ftalice din naftalină);

— peroxidarea (formarea hidroperoxidului de cumen);

— amonoliza oxidativă, care conduce la imide, amide, nitrili și alți derivați ce conțin azot și oxigen direct din hidrocarburi (formarea ftalimidei din *o*-dialchilbenzeni, a benzonitrilului din toluen).

Majoritatea produselor de oxidare cu largă aplicabilitate practică se obțin prin oxidarea hidrocarburilor aromatice.

Acidul benzoic, obținut prin oxidarea catalitică a toluenului, se folosește ca adaos în fabricarea rășinilor alchidice, ca stabilizator în procesul de polimerizare a caprolactamei, pentru peptizarea elastomerilor și ca

plastifiant. Acidul benzoic servește ca materie primă pentru obținerea unei serii de intermediari pentru industria de sinteză fină, ca clorură de benzoil, anhidridă benzoică, benzoat de benzil, benzoat de metil, benzoat de 8-hidroxichinolină, acid antranilic, acizi *m*- și *p*-aminobenzoici, benzonitril. Benzoatul de sodiu se utilizează ca inhibitor de coroziune, agent de impregnare, aditiv în industria textilă, aditiv pentru uleiuri și vopsele. Datorită acțiunii lor bacteriostatice și bactericide, acidul benzoic și benzoații se utilizează drept conservanți în industria alimentară și în diferite preparate cosmetice și farmaceutice.

Anhidrida ftalică și anhidrida maleică sînt intermediari de mare tonaj folosiți în industria maselor plastice pentru obținerea de polimeri. În afară de aceasta, anhidrida ftalică constituie materia primă pentru obținerea esterilor ftalici cu proprietăți insecticide (dimetil, dietil și dibutil-ftalații) sau cu aplicații ca plastifianți, a unor coloranți valoroși (indigo sintetic, coloranți antrachinonici). Anhidrida maleică servește la obținerea unor produse fitofarmaceutice: malation, hidrazidă maleică, endotal, captan.

Acidul izoftalic se utilizează la obținerea coloranților de cadă antrachinonici.

Acidul 2,6-naftalin-dicarboxilic prezintă importanță în obținerea poliesterilor, a unor coloranți și substanțe fiziologic active [3].

Acenaftenchinona se utilizează la fabricarea coloranților indigoizi.

Fenantrenchinona, materie primă de bază pentru industria de coloranți, se utilizează pentru sinteza unor coloranți de crom, trifenilmetanici și de sulf.

Din diaminofenantrenchinone și acid γ se obțin coloranți pentru lînă și bumbac [4].

Acidul difenic se folosește în industria plastifianților, pentru obținerea rășinilor alchidice, drept catalizator pentru polimerizarea unor compuși vinilici, pentru sinteze de coloranți și de compuși fiziologic activi: pesticide, bactericide, produse farmaceutice [5].

Antrachinona constituie un intermediar de bază în obținerea unei întregi clase de coloranți, coloranții antrachinonici, între care alizarina și indantrenul ocupă un loc însemnat.

7.2. AGENȚI ȘI CATALIZATORI DE OXIDARE

Între numeroși agenți de oxidare testați, *oxigenul* (oxigen pur sau aer) ocupă o poziție net predominantă datorită atît avantajelor tehnologice cît și celor economice. Întrucît în procesul tehnologic cheltuielile sînt legate, în cazul aerului, doar de comprimare și eventuală purificare, folosirea sa ca agent de oxidare este deosebit de avantajoasă. Separarea oxigenului pur din aer prin metode criogenice se dovedește avantajoasă doar în cazul în care se poate valorifica la maximum și azotul separat, dar și în acest caz prețul oxigenului este de cîteva ori mai mare decît cel al aerului [6]. Folosirea oxigenului prezintă, de asemenea, riscuri mai mari datorită peri-

Scanned with OKEN Scanner

colului de explozie. Oxidările cu aer se pot conduce în fază gazoasă sau în fază lichidă. Procesele în fază lichidă, în care oxigenul molecular este absorbit spontan, în condiții relativ blînde, și care implică formarea inițială a unui complex peroxidic se numesc *autooxidări*. Prin procese de autooxidare se obțin la scară industrială hidroperoxidul de cumen, acidul benzonic, acizii izo-și tereftalici.

În procesele de oxidare pentru obținerea produșilor de mare tonaj se lucrează numai cu aer sau oxigen, în timp ce în procesele de sinteză fină (obținerea de coloranți, produse farmaceutice etc) și în studiile de laborator se folosesc numeroși alți agenți.

Unul din cei mai utilizați oxidanți cu aplicații în sinteza organică este *permanganatul de potasiu*, a cărui activitate oxidantă diferă în funcție de *p*H-ul mediului (alcalin, neutru sau acid).

Oxidarea toluenului cu permanganat de potasiu, în mediu alcalin, are loc exlusiv la gruparea metil, conducînd la alcool benzilic, benzaldehidă și, final, la acid benzoic. În cazul etil- și izopropil-benzenului oxidarea are loc predominant la atomul de carbon din poziția α, formîndu-se acetofenonă, propiofenonă și acid benzoic. Dacă compusul aromatic inițial conține grupări hidroxilice sau aminice, este necesară o protejare a acestora prin alchilare sau acilare. Astfel, pentru obținerea acidului *p*-aminobenzoic prin oxidarea *p*-toluidinei cu permanganat de potasiu, gruparea aminică se protejează prin acetilare.

Oxidarea acet-*o*-toluididei la acid acetantranilic cu $KMnO_4$ are loc în mediu neutru, cu un randament de aproximativ 30% [2].

Acidul cromic oxidează antracenul la antrachinonă, cantitativ, dar procedeul este prea scump comparativ cu metodele industriale de obținere a acesteia (condensare Friedel-Crafts între benzen și anhidridă ftalică, oxidarea cu aer a antracenului).

Bicromatul de sodiu poate fi folosit atît singur (de exemplu oxidarea acidului *o*-toluic la acid ftalic [7]) cît și în amestec cu cromatul de sodiu (de exemplu, oxidarea durenului la acid piromelitic [8]).

Bicromatul de potasiu, în amestec cu acidul sulfuric, oxidează fenantrenul la fenantrenchinonă [4].

Hipocloritul de sodiu în contact cu apa și sub influența bioxidului de carbon din atmosferă pune în libertate acid hipocloros, care se descompune ușor cu degajare de oxigen:

$$NaOCl \xrightarrow{H_2O+CO_2} HOCl \rightarrow HCl+O$$

Sub acțiunea hipocloritului de sodiu se poate realiza condensarea oxidativă, în vederea obținerii derivaților stilbenici, conform schemei generale:

$$2Ar{-}CH_3 \xrightarrow[-H_2O]{O} \underset{\text{derivat dibenzilic}}{Ar{-}CH_2{-}CH_2{-}Ar} \xrightarrow[-H_2O]{O} \underset{\text{derivat stilbenic}}{Ar{-}CH{=}CH{-}Ar}$$

În acest mod se prepară acidul 4,4′—dinitrostilben—2,2′—disulfonic (DNS), prin condensarea oxidativă a acidului *p*-nitrotoluen-2-sulfonic.

Acest tip de oxidare se mai poate realiza cu : hipobromit de sodiu, persulfat de amoniu, bioxid de plumb și aer, în prezență de catalizator.

Un studiu detaliat al cuplării oxidative este publicat de dată relativ recentă [9]. Se mai citează oxidarea compușilor aromatici cu tetraacetat de plumb, acetat de mangan, hexacianoferat, peroxidisulfat, iodat, bromat, săruri de cupru (tabelul 7.1).

Peracizii oxidează hidrocarburile aromatice la fenoli sau acizi. Astfel, cu acid peracetic s-a oxidat fenantrenul la acid difenic [5], iar cu acid trifluorperacetic în prezența BF_3 s-a obținut 2,4,6-trimetilfenolul din mezitilen [55].

Sub acțiunea *apei oxigenate* fenolii sînt transformați în difenoli și chinone. Din fenol se obține, astfel, hidrochinonă și pirocatehină [46]. Oxidarea fenantrenului conduce la acid difenic [5].

Bioxizii de plumb, de mangan și de seleniu se utilizează, în diverse condiții, pentru oxidarea compușilor aromatici. Bioxidul de magan oxidează grupele metil la grupe aldehidice (toluen la benzaldehidă).

O metodă de oxidare a grupelor metilen și metil activate, metoda Riley, utilizează bioxidul de seleniu în soluție de dioxan, acid acetic, etanol, butanol, toluen sau apă [56]. Toluidinele sînt astfel oxidate cu formarea unei grupe aldehidice sau carboxilice, după protejarea grupei aminice prin acilare.

Acidul azotic și oxizii de azot ca agenți de oxidare prezintă dezavantajul formării de derivați nitrici, alături de produsele de oxidare. Acțiunea oxidantă a acidului azotic se manifestă la concentrații scăzute. *o*- și *p*-Xilenul sînt oxidați la acizii toluici corespunzători prin fierbere cu HNO_3 12—18% [56], în timp ce oxidarea *p*-nitrotoluenului la acid *p*-nitrobenzoic necesită o concentrație a acidului azotic de 20% [18].

Alegerea riguros științifică a catalizatorului adecvat pentru un anumit proces de oxidare este posibilă numai cu condiția cunoașterii exacte a mecanismului interacțiunii acestuia cu reactanții. Stadiul actual al cunoștințelor în acest domeniu nu permite încă stabilirea unor criterii universal valabile pentru alegerea catalizatorului potrivit. Se pot face, totuși, aprecieri cu caracter general care permit restrîngerea sferei de investigații și studiul comparativ al eficacității diverșilor catalizatori.

În procesele catalitice de contact, care se desfășoară *în faza gazoasă*, se utilizează catalizatori pe bază de oxizi de molibden, vanadiu, tungsten, cobalt, mangan, cupru, aluminiu, niobiu, staniu, stibiu, tantal, argint, crom, titan, bismut, fier etc., care prezintă o serie de caracteristici comune. De exemplu, toți aceștia sînt compuși ai metalelor de tranziție, adică sînt capabili să existe în mai multe forme, MeO_x, datorită valenței variabile. De exemplu, pentru vanadiu sînt citate 14 valori ale lui x, cuprinse între 1 și 2,5 [57]. În timpul procesului, oxizii superiori sînt reduși la oxizi inferiori. În compoziția catalizatorului pot coexista, în decursul procesului, mai multe forme de oxizi, în cantități ce depind de natura substratului aromatic, raportul substrat/oxigen, temperatura de reacție și alți factori, și acest fapt influențează în mare măsură activitatea și selectivitatea catalizatorului.

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 7.1.

Agenți și catalizatori de oxidare

Compusul supus oxidării	Agentul de oxidare	Catalizatorul	Produsele oxidării	Bibliografie
Benzen	Oxigen din aer	$MoO_3-V_2O_5-SiO_2$; $Cr_2O_3-V_2O_5-SiO_2$	Fenol, *p*-chinonă, anhidridă maleică	10
Benzen	Oxigen din aer	Catalizatori micști pe bază de V, Mo, Bi, Ti, Sn. Sb.	Anhidridă maleică	11
Benzen, naftalină, antracen, bifenil, fenantren, indan și alte hidrocarburi aromatice	Oxigen din aer	CH_3COOCu	Fenoli	12
Toluen	Oxigen din aer	Săruri de cobalt cu și fără promotori	Acid benzoic	13
Toluen	Oxigen	Oxizi de V, Bi, Mo, W individuali sau în amestec	Benzaldehidă	14
Toluen	Amonooxidare: NH_3+O_2	Vanadat de staniu pe piatră ponce	Benzonitril	15
Toluen	Oxigen din aer	Molibdat de bismut	Benzaldehidă	16
Toluen, *p*-metoxitoluen, difenilmetan fluoren.	$Pb(CH_3COO)_4$	—	Derivați monoacetooxilați	17
p-Nitrotoluen	HNO_3 20%	—	Acid *p*-nitrobenzoic	18
o-Xilen	Oxigen din aer	V_2O_5	Anhidridă ftalică	19,20
o-Xilen	Oxigen din aet	Acetat de cobalt	Acid *o*-toluic și anhidridă ftalică	21
p-Xilen	Oxigen din aer	Săruri de cobalt ale acizilor grași C_7-C_9	Acid *p*-toluic, acid tereftalic	22
p-Xilen	Oxigen din aer	Stearat de cobalt	Acid *p*-toluic și acid tereftalic	23
Mezitilen	Amestec ozon-aer	$Co(CH_3COO)_2.4H_2O$	Acid trimezinic	24
Duren	Oxigen din aer	Nicotinat și izonicotinat de cobalt+ promotori (N-bromacetamidă)	Hidroperoxizi	25
Duren	Oxigen din aer	$Co(CH_3COO)_2.4H_2O$, $Mn(CH_3COO)_2.4H_2O$ + KBr	Acid piromelitic	26
Duren	$Na_2Cr_2O_7+NaCrO_4$	—	Acid piromelitic	8
Etilbenzen	Oxigen	Săruri de Co și Mn	Acetofenonă	27
Izopropilbenzen	Oxigen din aer	Amestec de stearați de Cu, Ag, Cd, Ba	Hidroperoxid de cumen	28
Diizopropilbenzen	Oxigen din aer	Na_2CO_3	Hidroperoxizi	29
Naftalină	Oxigen din aer	$Mn(CH_3COO)_2.4H_2O+Co(CH_3COO)_2.4H_2O$+ NaBr	Acid 2,6-naftalindicarboxilic	30
Naftalină	Oxigen din aer	CrO_3/V_2O_5	Anhidridă ftalică	31
Naftalină	Oxigen din aer	Amestecuri oxizi metalici, cu predominarea V_2O_5	1,4-Naftochinonă	32

Tabelul 7.1. (continuare)

Compusul supus oxidării	Agentul de oxidare	Catalizatorul	Produsele oxidării	Bibliografie
1-Metil-naftalină	Oxigen din aer	Vatalizatori de vanadiu	Anhidridă ftalică, maleică, 1, 4-naftochinonă, 1-naftaldehidă	33
2-Metil-naftalină	Oxigen din aer	Catalizatori de vanadiu	Anhidridă ftalică și metilftalică, chinone, 2-naftaldehidă	34
2,6-Dimetilnaftalină	NO_2 + Se	—	Acid 2,6-naftalendicarboxilic	35
1-și 2-Metoxinaftalină	$Mn(CH_3COO)_3$	—	4-Metoxi-1-naftil-acetat ; 2-metoxi-1,4-nafto-chinonă	36
Tetralină	Oxigen din aer	Săruri de Co pe suport (zeolit, silicagel, cărbune activ)	Hidroperoxizi de tetetralină ; tetralonă-1.; tetralol-1 ;	37
Antracen	Oxigen din aer	V_2O_5 pe silicagel + promotor (K_2SO_4)	Antrachinonă	38
Antracen	Oxigen din aer	Molibdat de Co	Antrachinonă	39
Fenantren	H_2O_2 ; ozon ; acid peracetic	—	Acid difenic	5
Fenantren	Oxigen	V_2O_5 pe silice	Anhidridă ftalică și produși secundari	40
Acenaften	Oxigen din aer	Bromuri de cobalt și mangan	Anhidridă naftalenică	3
Acenaften	Ozon	$Ca(OH)_2$	Ac. naftalaldehidic	41
Compuși aromatici substituiți	Oxigen	Compuși de Co, Br+ amine	Acizi carboxilici	42
Fenoli și crezoli	$K_3Fe(CN)_6$	—	Chinone	43
Fenol	$K_2S_2O_8$	$AgNO_3$	*p*-Toluchinonă	44
Fenol	Iodat	—	Amestec polimeri	45
Fenol	H_2O_2	$HClO_4$ 65%	Hidrochinonă, pirocatehină	46
Fenol	Oxigen din aer	Oxid de cupru pe alumină	*o*- și *p*-Benzochinonă ; CO_2	47
Fenetidină	Bromat	Catalizatori de vanadiu	Produși de condesare oxidativă	48
N, N-dimetilanilină, N, N-dietilanilină	$Mn(CH_3COO)_3$	—	3,3'—bis-Dimetilamino-difenilmetan ; 3,3'-bis-Dietilamino-difenilmetan	49
Chinolină	HNO_3 în mediu de H_2SO_4	—	Acid nicotinic	50
Acizi carboxilici aromatici	Săruri de cupru	—	Fenoli	51—53
Acid *o*-toluic	$Na_2Cr_2O_7$	—	Acid ftalic	7
Acid *p*-toluic	Autooxidare sub presiune de oxigen	$Co(CH_3COO)_3 + CH_3COOH$	Ac. tereftalic + acid tereftal-aldehidic	54

Studiile de literatură evidențiază prezența pe suprafața catalizatorilor de contact a oxigenului labil, în forma M—O , M—O⁻, M—O—O—M, M—O—O· și M—O⁻· , catalizatorii cei mai eficienți fiind cei care posedă mai mult oxigen mobil. Mobilitatea oxigenului în catalizator poate

fi crescută prin introducerea în compoziția catalizatorului a unor derivați oxigenați ai altor elemente, în special metale alcaline și alcalino-teroase.

Boreskov și colaboratorii [58—60] găsesc că sulfitul de potasiu crește foarte mult mobilitatea oxigenului în pentaoxidul de vanadiu, ceea ce sugerează adăugarea acestuia în compoziția catalizatorului de contact. Lucrări ulterioare confirmă utilitatea introducerii sulfatului de potasiu, pentru oxidarea fenantrenului [4], a naftalinei la naftachinonă [32] și la anhidridă ftalică [31], a antracenului la antrachionă [38]. Cercetători japonezi [32] brevetează un procedeu de obținere a naftachinonei prin oxidarea naftalinei cu oxigen din aer, în prezența unor amestecuri catalitice de V_2O_5, sulfați, fosfați și pirosulfați ai metalelor alcaline pe suport de SiO_2. Catalizatorul de bază îl constituie V_2O_5, dar se mai pot introduce în compoziția catalizatorului și oxizi ai altor metale: Al, W, Mo, Sn, Ti, Zr, Cr, Mn, Co, Ni, Zn, Pb, Nb, Tl, Ce, Te, Bi, B, în proporție de maximum 2% molar.

Se pare că activitatea catalizatorilor de oxidare în fază gazoasă este legată și de fenomenul de izomorfism al oxizilor componenți. S-a stabilit că oxizii de vanadiu, molibden, crom și mangan, cu aceeași valență, au aceeași structură cristalină și parametri similari ai celulei elementare cristaline. Faptul că structuri cristaline asemănătoare sînt prezentate și de oxizii de staniu, titan și aluminiu, cu activitate catalitică mai slabă, a sugerat folosirea acestora ca aditivi de modificare, sau promotori, la elaborarea unor noi tipuri de catalizatori [11, 61].

Dintre catalizatorii de contact cea mai largă utilizare o au cei pe bază de oxizi de vanadiu, care sînt adecvați pentru obținerea unor game variate de compuși organici din diverse materii prime aromatice. Astfel, catalizatorii pe bază de oxizi de vanadiu sînt utilizați pentru oxidarea naftalinei, decalinei, indenului, fenantrenului, antracenului și *o*-dialchilbenzenilor la anhidridă ftalică, a monoalchilbenzenilor la benzaldehidă, acetofenonă, acid benzoic și anhidridă maleică. În plus, catalizatorii de vanadiu prezintă avantajul de a nu fi otrăviți de compușii ce conțin azot, sulf sau halogeni și de a nu necesita, practic, regenerare. Folosirea catalizatorilor de vanadiu, singuri sau în amestec cu alți oxizi, se corelează cu natura atît a compusului supus oxidării cît și a produsului dorit. Astfel, pe catalizatori oxizi de vanadiu-molibden, bismut-tungsten și cupru toluenul este transformat preferențial în benzaldehidă, iar în prezența vanadaților de staniu și titan—în acid benzoic. Influența naturii catalizatorului asupra compoziției produselor de oxidare a toluenului este prezentată în tabelul 7.2. [14].

Se remarcă că, dintre sistemele binare, cele mai eficiente sînt amestecurile oxid de bismut—oxid de vanadiu; se pare că pentaoxidul de vanadiu direcționează oxidarea toluenului la benzaldehidă, oxidul de bismut avînd rolul de promotor.

Oxidarea benzenului la anhidridă maleică are loc cu cele mai bune rezultate pe catalizatori de vanadiu-molibden-stibiu și crom-vanadiu-silice [62] în prezența promotorilor oxizi de cobalt, în timp ce pentru oxidarea naftalinei la anhidridă ftalică cel mai eficient se dovedește oxidul de vanadiu în amestec cu sulfat de potasiu.

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 7.2.

Influența naturii catalizatorului asupra compoziției produsului de oxidare în fază gazoasă a toluenului

Catalizatorul	Temperatura, °C	Raport molar aer / toluen	Conversia în produse, %				Selectivitatea, %
			Benzaldehidă	Acid benzoic	Acid maleic	CO_2	
V_2O_5	504	405	19,00	1,40	2,70	28,70	36,68
V_2O_5	504	518	18,75	1,90	3,35	30,20	34,60
Bi_2O_3	506	414	1,36	—	1,30	9,90	—
$V_2O_5 - Bi_2O_3$ (25/25)	504	426	25,93	4,33	2,90	30,90	40,50
$V_2O_5 - Bi_2O_3$ (90/100)	509	488	19,50	2,50	1,40	26,80	38,83
$V_2O_5/Bi_2O_3/WO_3$ (75/23/2)	506	417	17,0	2,0	2,3	20,6	40,53
$V_2O_5/Bi_2O_3/CuO$ (75/23/2)	506	444	28,85	1,32	3,42	27,7	47,10
$V_2O_5/Bi_2O_3/TiO_2$ (75/23/2)	509	669	29,6	1,5	2,63	16,1	59,50

Studiul oxidării benzenului, în fază gazoasă, pe catalizatori micști pe bază de oxid de molibden (tabelul 7.3) [11] a relevat următoarea ordine a catalizatorilor, după selectivitatea de formare a anhidridei maleice :

V—Mo > Sb-Mo > Ti—Mo > Mo > U—Mo > Sn—Mo > Fe —Mo > Bi—Mo

Tabelul 7.3.

Catalizatori micști pentru oxidarea benzenului în fază gazoasă.

Compoziția amestecului de oxizi	Compoziția de fază a catalizatorului	Suprafața specifică, m^2/g
Ti/Mo = 1,14	MoO_3, TiO_2 (2 faze)	58
V/Mo = 6,20	Soluție solidă MoO_3 în V_2O_5	14
Fe/Mo = 1,05	Fe_2O_3, $3-4\,MoO_3$, $Fe_2(MoO_4)_3$	4
U/Mo = 1,52	UO_2MoO_4 ; MoO_3 ; UO_2	1,1
Sn/Mo = 2,25	MoO_3, SnO_2	110
Sb/Mo = 1,86	Mo_8O_{23} ; Mo_4O_{11} ; Sb_2O_4	0,57
Bi/Mo = 1,13	$Bi_2O_3.2MoO_3$; $BiO_3.3\,MoO_3$	5,3

Studiile întreprinse de Cekmareva (citată în [57]) au demonstrat că la oxidarea în fază gazoasă a chinolinei pe oxid de vanadiu și vanadat de staniu s-a produs, în principal, ruperea nucleului piridinic, cu formarea acidului benzoic ca produs final. Introducerea bioxidului de staniu în cantitate relativ mare (pînă la 50% în greutate) a deplasat reacția în sensul atacului la nucleul aromatic, cu formarea acidului nicotinic.

În procesele de oxidare *în fază lichidă*, catalizatorii metalici folosiți au în special rolul de a iniția formarea radicalilor liberi, prin reacția cu complexul peroxidic format inițial. Oxidările în fază lichidă se efectuează de obicei în soluție de acid acetic, mai rar acid benzoic, întrucît acesta mărește viteza de acumulare a hidroperoxidului. Pentru scurtarea perioadei de inducție de la începutul reacției se folosesc uneori inițiatori, substanțe care formează cu ușurință hidroperoxizi (acid peracetic, peroxid de benzoil,

benzaldehidă, acetaldehidă, paraformaldehidă) [24]. De asemenea, prezența ionilor de brom în mediul de reacție are un efect de accelerare a procesului. În acest scop bromul poate fi introdus fie în stare elementară, fie sub formă de combinații: acid bromhidric, bromură de sodiu, potasiu sau amoniu, bromură de benzil, nitrobrommetan, N-bromacetamidă. Astfel, la oxidarea durenului cu oxigen în mediu de acid acetic, în prezența catalizatorilor acetați de cobalt, ceriu, nichel, cupru, mercur, staniu, mangan, crom, cadmiu, zinc sau argint, adaosul de bromură de amoniu a determinat modificări ale ordinii selectivității catalitice de la Co > Ni > Cr > Mn la Co ~ Mn > > Ce ≫ Cu > Ni ~ Cr. În cazul acetatului de cobalt s-a înregistrat o creștere de 7 ori a activității catalitice în prezența bromurii de potasiu [63].

Pe plan industrial, oxidarea în fază lichidă omogenă a alchilbenzenilor prezintă cea mai mare importanță. Este suficient să menționăm oxidarea toluenului la acid benzoic, a *p*-xilenului la acid tereftalic și a cumenului la hidroperoxid de cumen. Sistemele catalitice utilizate includ acetați ai metalelor cu valență variabilă [13, 21, 22, 24, 64], naftenat de cobalt [65], săruri de cobalt, cupru, argint, cadmiu și bariu ale acizilor grași [13, 23, 25, 28, 66], nicotinat și izonicotinat de cobalt [25].

Marea varietate a sistemelor catalitice folosite în oxidarea compușilor aromatici în fază lichidă este prezentată de Riley, într-un amplu studiu de literatură [67].

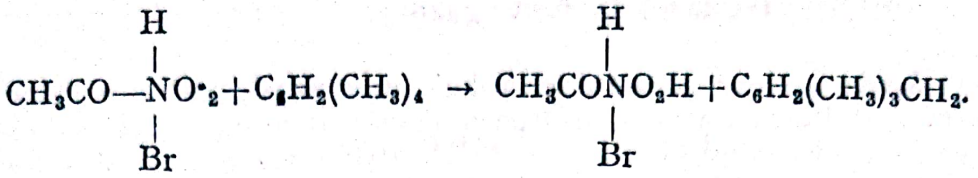
Brandt și colaboratorii [13] au stabilit că la oxidarea toluenului în fază lichidă la acid benzoic cei mai activi catalizatori sînt sărurile de mangan cu promotori compuși ai bromului, urmați de catalizatori de cobalt și mangan fără promotori.

Oxidarea *p*-xilenului în prezența sărurilor de cobalt ale acizilor grași (valerianic, capronic, caprilic, pelargonic, caprinic, undecanoic, lauric, palmitic, stearic) a condus, în principal, la acid *p*-toluic [22].

Oxidarea mezitilenului cu aer, în acid acetic, în prezența catalizatorilor acetat de cobalt și bromură de potasiu, cu adaos de inițiatori—metiletilcetonă, benzaldehidă sau benzofenonă—la 100°C și presiune atmosferică, a condus la acid 5-metil-izoftalic, cu un randament de pînă la 40% [68]. În aceleași condiții de solvent, presiune și temperatură, dar cu amestec ozon—aer și în prezență de acetat de colabalt, Galstian și colaboratorii [24] au obținut acid trimezinic cu randament de 71%, la o durată a procesului de 2 ore.

1, 2, 4, 5,—Tetrametil—benzenul (duren,) se poate oxida la acid 1, 2,4, 5—benzen—tetracarboxilic, cu oxigen, în mediu de acid acetic glacial, în prezență de săruri de cobalt și N-bromacetamidă ca promotor [25]. Mecanismul propus pentru acțiunea promotorului este următorul:

$$CH_3CONHBr + O_2 \rightarrow CH_3CON(H)O\cdot_2(Br)$$



O atenție deosebită se acordă studiului influenței catalizatorilor eterogeni asupra proceselor de oxidare a hidrocarburilor aromatice în fază lichidă. Se menționează astfel folosirea aluminei impregnată cu săruri de tungsten, vanadiu sau molibden și calcinată la temperaturi de circa 600°C pentru sinteza acizilor benzoic și toluic și a aldehidelor aromatice [69]. S-a investigat, de asemenea, acțiunea catalitică a ionilor Co^{2+} pe suport de zeoliți, cărbune activ și silicagel și a oxidului de cobalt (Co_3O_4). Produsele de bază ale oxidării au fost hidroperoxizi de tetralină, 1-tetralonă și 1-tetralol [37]. În prezența catalizatorului zeolitic tetralolul trece în tetralonă. Catalizatorul cel mai activ s-a dovedit a fi Co_2^+ pe SiO_2 urmat de Co_3O_4.

7.3. FACTORII CARE INFLUENȚEAZĂ OXIDAREA

7.3.1. FACTORI TERMODINAMICI

Din punct de vedere termodinamic, reacțiile de oxidare se caracterizează prin fezabilitate, determinată de valorile mari ale variației energiei libere Gibbs, ireversibilitate, exprimată de valorile ridicate ale constantelor de echilibru și exotermicitate.

Întrucît echilibrul este favorabil, problemele principale sînt legate de coborîrea temperaturii de reacție prin alegerea catalizatorilor adecvați, în scopul evitării reacțiilor secundare și a combustiei complete, și de eliminarea căldurii de reacție.

În cazul reacțiilor ale căror constante de echilibru sînt foarte ridicate, conversiile la echilibru nu vor fi influențate de variațiile compoziției, presiunii sau altor variabile.

7.3.2. FACTORI CINETICI

Întrucît reacțiile de oxidare în fază gazoasă și, respectiv, în fază lichidă se desfășoară în condiții complet diferite, factorii cinetici care influențează procesul vor fi tratați separat.

7.3.2.1. Oxidarea în fază gazoasă

Oxidările în *fază gazoasă* se aplică substanțelor ușor volatile și cu suficientă stabilitate termică, pentru a rezista la temperaturi ridicate. De asemenea, ele sînt condiționate de stabilitatea termică a produsului dorit, care nu trebuie să sufere oxidare ulterioară. În general, temperaturile folosite sînt ridicate. Controlul reacției se efectuează prin urmărirea și menținerea, în intervalele optime, a temperaturii, presiunii parțiale a componenților, raportului reactanților, timpului de contact. Natura, cantitatea și proprietățile catalizatorului exercită, de asemenea, influență asupra desfășurării procesului.

7.3.2.1.1. **Influența temperaturii.** Valorile optime ale temperaturii în procesele de oxidare depind de natura substratului, a produsului dorit și a sistemului catalitic. Sînt citate, de exemplu, temperaturi de 400—650°C pentru oxidarea benzenului [10, 62, 71, 72], 300—500°C pentru oxidarea toluenului [70, 73], 325—550°C pentru oxidarea *o*-xilenului [19, 20].

Oxidarea benzenului implică reacții paralele și consecutive de formare a fenolului, *p*-chinonei, anhidridei maleice și bioxidului de carbon. Studiul influenței temperaturii asupra acestui proces, în prezența unor sisteme catalitice pe bază de oxid de vanadiu, $MoO_3 . V_2O_5 . SiO_2$ (1/2/4) și $Cr_2O_3 . V_2O_5 . SiO_2$ (1/17,65/21,70), a evidențiat creșterea conversiei benzenului cu creșterea tenperaturii în intervalul 350—500°C [10]. O creștere bruscă a conversiei, de la 25 la 40%, a fost remarcată între 450 și 500°C, în cazul celui de al doilea catalizator. O comportare diferită a fost observată la folosirea catalizatorului pe bază de molibden și anume, o creștere a conversiei în produse intermediare (fenol, *p*-chinonă și anhidridă maleică) cu temperatura pînă la un maxim atins la 500°C. După această temperatură conversia în produse intermediare scade în favoarea formării CO_2, produs de ardere completă.

Creșterea conversiei cu temperatura este evidentă și în cazul oxidării *o*-xilenului pe catalizator oxid de vanadiu, unde, în condițiile unui timp de staționare constant, o creștere a temperaturii de la 455 la 525°C a avut ca rezultat o variație a conversiei de la 12,9 la 43,5% [20].

Influența temperaturii nu poate fi însă separată de influența altor factori, cum ar fi : timpul de contact, gradul de amestecare din reactor. Astfel, pentru oxidarea naftalinei la anhidridă ftalică în strat fluidizat, la un timp de contact de 6 s, temperatura optimă este de aproximativ 350°C, în timp ce pentru un timp de contact de 18 s temperatura optimă este de aproximativ 330°C, depinzînd și de gradul de amestecare considerat (fig. 7.1) [75].

Totuși, pentru reducerea conținutului de naftochinonă se poate lucra la o temperatură ceva mai ridicată decît cea optimă, în care caz gradul de amestecare are o influență mai mică asupra randamentului final.

7 3.2.1.2. **Influența presiunii.** Viteza reacțiilor chimice în fază gazoasă este deseori exprimată în termeni de presiuni parțiale ale componentelor. Modul în care acestea influențează viteza de reacție este exprimat de ecuația vitezei de reacție. De exemplu, ecuația propusă de Mars și Van

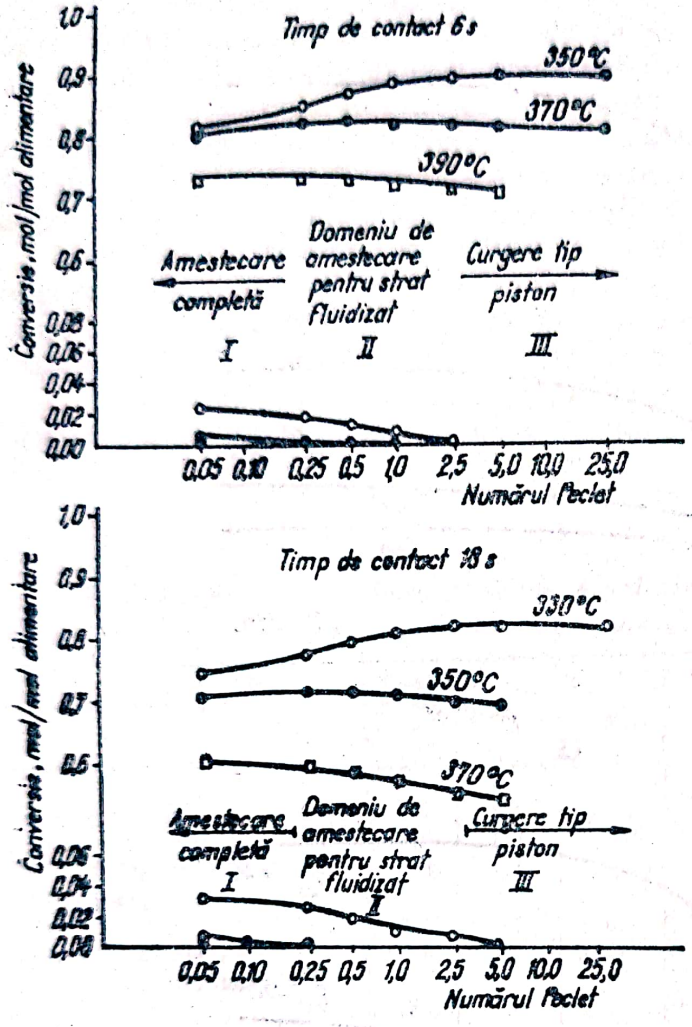


Fig. 7.1. Efectul temperaturii și timpului de contact asupra randamentului în anhidridă ftalică, la oxidarea naftalinei în strat fluidizat.

Krevelen [76] pentru oxidarea compușilor aromatici, pe bază mecanismului

$$\text{catalizator redus} + \text{oxigen} \xrightarrow{k_a} \text{catalizator oxidat},$$

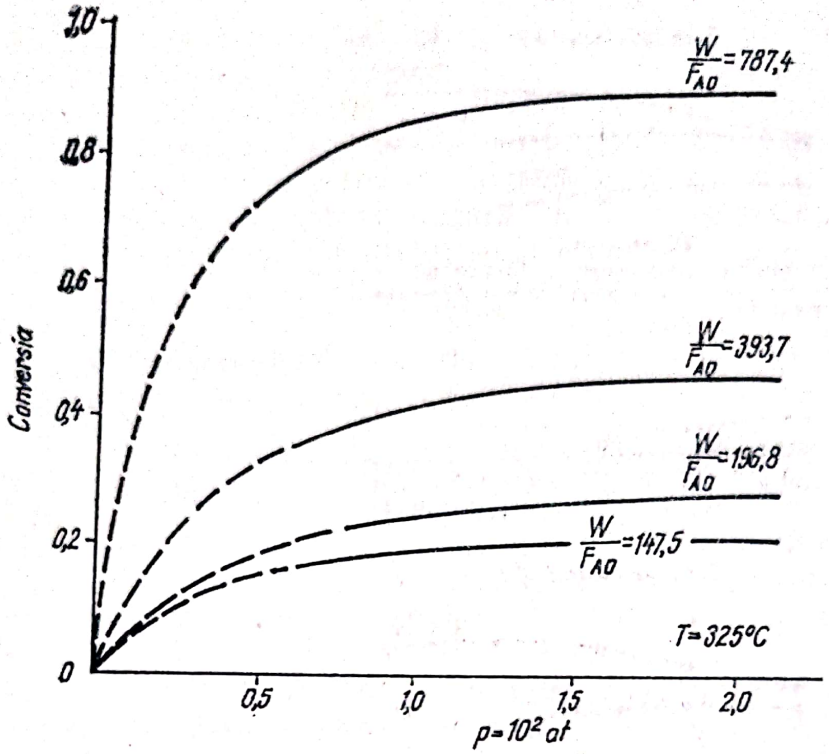
$$\text{catalizator oxidat} + \text{hidrocarbură} \xrightarrow{k_r} \text{produse} + \text{catalizator redus},$$

are forma :

$$r_A = \frac{k_r p_A}{1 + \frac{k_r}{k_a} \frac{p_A}{p_B^m}} \qquad (7.1)$$

O ecuație similară a fost propusă de Houghes și Adams [77], care însă nu conține presiunea parțială a oxigenului, p_B.

Modul de variație a conversiei *o*-xilenului cu presiunea sa parțială este ilustrat în figurile 7.2, *a* și *b* [19].



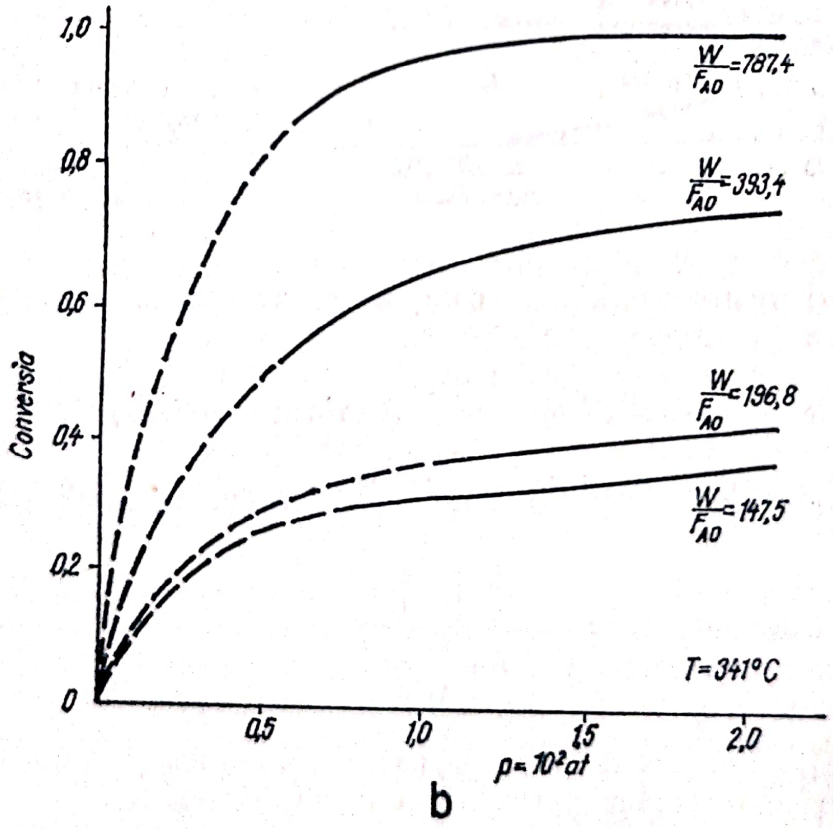


Fig. 7.2. Variația conversiei *o*-xilenului cu presiunea sa parțială, la *(a)* 325°C și *(b)* 341°C, pentru diferite valori ale raportului W/F_{A0} (W = greutatea catalizatorului, g; F_{A0} = debitul de alimentare cu reactantul A — xilen —, mol/h.).

7.3.2.1.3. Natura și caracteristicile catalizatorului. Influența introducerii unor adaosuri. În capitolul 7.2. au fost discutate diversele tipuri de sisteme catalitice folosite în procesele de oxidare. În general, oxizii de vanadiu, molibden și alte metale tranziționale sînt catalizatori tipici de contact, dar pot cataliza, în funcție de condiții și oxidarea destructivă a hidrocarburilor. Combustia completă a hidrocarburilor, care are importanța sa în anumite procese chimice, este favorizată de metalele din grupa platinei, oxizii de mangan și cobalt și compușii de tip spinel.

Alegerea sistemului catalitic pentru un anumit proces se face pe baza unei analize a conversiei și selectivității, a condițiilor de operare care trebuie să asigure minimalizarea pericolului de explozie, combustia reactanților și sinterizarea catalizatorului și a indicatorilor economici.

Performanțele comparative ale diferitelor sisteme catalitice la oxidarea benzenului în fază gazoasă, în strat fluidizat, sînt prezentate în tabelul 7.4. [62].

Tabelul 7.4.

Performanțele unor sisteme catalitice la oxidarea benzenului în fază gazoasă

Catalizatorul	Temperatura °C	W/F_{Ao}, g/mol.h	Conversie, %					
			Fenol	Hidrochinonă	Chinonă	Anhidridă maleică	Bioxid de carbon	Total
V_2O_5 pe Al_2O_3	450	3,4	0,176	0,0084	0,176	1,293	27,285	29,24
V_2O_5	500	3,4	0,110	0,065	0,013	0,65	12,038	13,00
$V_2O_5-P_2O_5$ pe Al_2O_3	450	3,4	0,0319	0,095	0,569	2,048	25,660	28,450
$V_2O_5-P_2O_5$ – silicat de sodiu	450	3,4	0,0231	—	0,158	0,389	2,857	5,300
V_2O_5 – silicat de sodiu	450	3,4	0,092	0,0380	0,1135	0,283	6,283	6,800
$V_2O_5-Cr_2O_3$ – silicat de sodiu	500	3,4	0,1736	0,1736	0,040	0,1010	14,586	15,10
$Cr_2(VO_3)_3$	450	3,4	0,1185	0,234	0,409	1,618	17,764	19,50
$Cr_2O_3-V_2O_5-SiO_2$	500	3,4	0,2145	—	0,693	9,999	22,704	33,00
$MoO_3-V_2O_5-SiO_2$	550	3,4	0,080	—	0,170	7,91	48,40	56,66

Cele mai bune conversii în anhidridă maleică au fost obținute, după cum reiese din tabelul 7.4, cu catalizatorii crom-vanadiu-silice și molibden-vanadiu-silice. Pericol de explozie și fenomene de sinterizare au apărut în cazul catalizatorilor de vanadiu pe γ-alumină, vanadiu-fosfor-alumină și pentaoxid de vanadiu.

S-a stabilit, de asemenea, condiționarea performanței catalizatorului de metoda de preparare.

Studiul influenței dimensiunii particulelor de catalizator asupra procesului de oxidare a benzenului a evidențiat, pentru catalizatorul crom—vanadiu—silice (fig 7.3.), creșterea conversiei totale cu scăderea mărimii particulei [10].

Pentru un catalizator cu o compoziție chimică dată, sensul și selectivitatea reacției pot fi modificate prin introducerea unor donori de hidrogen în zona de contact.

Scanned with OKEN Scanner

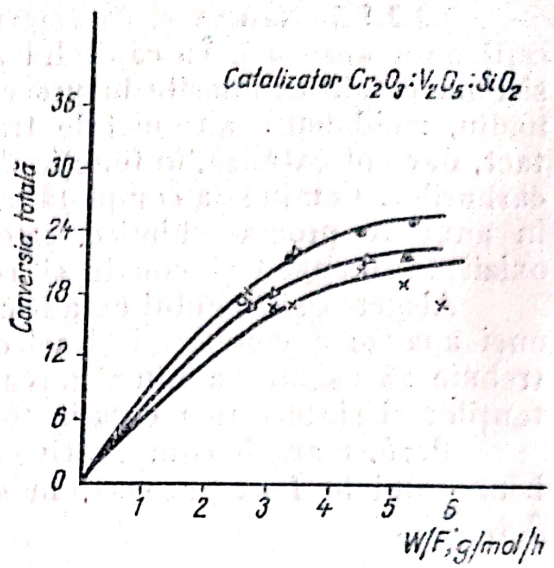


Fig. 7.3. Efectul mărimii particulei de catalizator asupra conversiei totale în procesul de oxidare a benzenului în fază gazoasă. (Catalizator : $Cr_2O_3 : V_2O_5 : SiO_2$; temperatura 450°C, dimensiunea particulelor : o—o—80+100 mesh ; Δ—Δ—60+ + 80 mesh ; x—x—40+60 mesh.

Suvorov și colaboratorii [78] au găsit că adăugarea de vapori de apă și amoniac în procesul de oxidare a chinolinei pe vanadat de staniu conduce la o creștere a randamentului în acid nicotinic și o scădere simultană a cantității de acid benzoic. Prin mărirea debitului de alimentare cu amoniac, aidcă în condiții de amonoliză oxidativă, s-a obținut ca produs principal al reacției nicotinonitrilul, cu randament de 70%. În condițiile folosirii catalizatorilor obișnuiți, adăugarea de apă suprimă reacțiile de oxidare completă ale alchilbenzenilor și alchilpiridinelor, favorizînd formarea acizilor carboxilici [78—81].

Efectul introducerii vaporilor de apă asupra randamentului în acizi carboxilici este ilustrat în figura 7.4.

Se remarcă creșteri spectaculoase ale randamentului în acizi carboxilici : de 2—2,5 ori pentru acid benzoic din toluen și etilbenzen, de 3—4

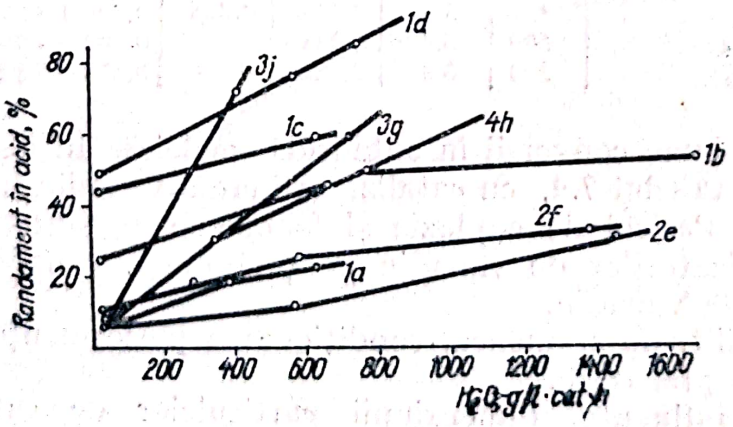


Fig. 7.4. Efectul introducerii apei în zona de contact asupra randamentului în acizi carboxilici, la oxidarea unor compuși organici în fază gazoasă :
1 — ac. benzoic ; *2* — ac. tereftalic ; *3* — ac. nicotinic ; *4* — acid izonicotinic ; *a* — toluen ; *b* — etilbenzen ; *c* — stiren ; *d* — aceto-fenonă ; *e* — *p*-xilen ; *f* — *p*-cimen ; *g* — 3-metil-piridină ; *h* — derivatul tri-metilolic al 4-metil-piridinei ; *i* — chinolină.

ori pentru acid tereftalic din *p*-xilen și *p*-cimen și de 5—10 ori pentru acizi piridin-carboxilici din 3-metil-piridină și derivatul trimetilol al 4-metil-piridinei.

Acest efect ar putea fi explicat prin blocarea unor centre active ale catalizatorilor de către donorii de hidrogen.

Procese de oxidare, fără participarea catalizatorilor, sînt posibile, de asemenea, prin introducerea unor substanțe capabile să genereze radicali liberi care inițiază apoi reacții de oxidare radicalice cu ramificare degenerată. Astfel, s-a obținut acid benzoic din toluen, acetofenonă din etilbenzen și cumen, anhidridă ftalică din naftalină prin oxidare în fază de vapori, în prezență de acid bromhidric, oxid de azot sau ozon [82].

La oxidarea *o*-xilenului în strat fluidizat, adăugarea a aproximativ 0,5% brom sub formă de bromură de *o*-xilil, bromură de nitrozil, brom elementar sau acid bromhidric dizolvate în *o*-xilen a condus la obținerea anhidridei ftalice cu un randament de 80%, chiar în condițiile unui raport molar aer/*o*-xilen de 15/1. Adăugarea ulterioară a aproximativ 0,5% SO_2 a determinat o creștere a randamentului cu încă 10%. Creșteri considerabile ale randamentului au fost observate și la adăugarea boraților de trietil sau tributil [67]. Pe de altă parte, adăugarea unor promotori ca brom, bioxid de sulf și peroxid de azot în procesul de oxidare a benzenului s-a dovedit a nu avea un efect notabil [10].

7.3.2.1.4. **Influența naturii substratului. Raportul reactanților.** Efectul structurii substratului asupra comportării sale în condiții de oxidare se manifestă îndeosebi în treptele inițiale ale reacției, și anume la formarea radicalilor liberi. Acțiunea catalizatorilor și a radicalilor liberi din faza gazoasă se va exercita în special în pozițiile cele mai favorabile din punct de vedere energetic, adică la legăturile cele mai slabe. De exemplu legăturile C—H de la atomii de carbon α ai unor alchilbenzeni au energii de disociere foarte mici, de aproximativ 70 kcal/mol. Aceasta ar putea explica faptul că la oxidarea etilbenzenului și cumenului principalul produs intermediar în formarea acidului benzoic este acetofenona. Atacul primar la grupele α-metilenice ale catenei laterale a fost confirmat la oxidarea *n*-propil- și *n*-butil-benzenului pe vanadat de staniu [83].

Existența în structura substratului a unor grupări cu diferite reactivități determină posibilitatea apariției mai multor direcții de oxidare. Astfel, la oxidarea etilbenzenului pot să apară cîteva direcții de reacție care conduc la acetofenonă, benzaldehidă sau radical fenoxi.

Comportarea la oxidare a compușilor aromatici polisubstituiți depinde și de distanța dintre substituenți. În cazul xilenilor, de exemplu, raportul între acizii ftalici și acizii toluici corespunzători diferă la cei trei izomeri, fiind net superior în cazul *o*-xilenului. De asemenea, reacția rapidă de oxidare a durenului (1, 2, 4, 5-tetrametil-benzen) la dianhidridă piromelitică a fost explicată prin apropierea grupelor metil care face posibilă apariția unor reacții intramoleculare cu ciclizarea catenelor laterale.

Benzenul este foarte stabil, atît la oxidare cît și la disociere termică. Stabilitatea sa și faptul că pentru oxidarea la anhidridă maleică sînt necesari stoichiometric 9 atomi de oxigen fac necesară utilizarea

unor rapoarte mari aer/benzen. În practică se lucrează cu rapoarte cuprinse între 30 și 50 kg aer/kg benzen, în funcție de celelalte caracteristici ale procesului.

În general, este necesar să se introducă în convertizor un amestec hidrocarbură—aer sub limita de explozie. Convertizoarele pentru obținerea anhidridei ftalice în strat fix operează la rapoarte de 25—30 kg aer/kg naftalină și 20—24 kg aer/kg *o*-xilen [84].

Oxidarea în fază gazoasă a toluenului la benzaldehidă are loc la rapoarte molare cuprinse între 12,5—14 kg aer/kg toluen [70].

7.3.2.2. Oxidarea în fază lichidă

La oxidările în *fază lichidă* reacțiile implicate sînt reacții în lanț, inițiate de formarea hidroperoxizilor care scindează în radicali liberi. Factorii care influențează procesele de oxidare în fază lichidă sînt următorii: natura solventului, temperatura, presiunea, adăugarea de promotori, gradul de transformare, durata și raportul reactanților.

7.3.2.2.1. Influența naturii solventului. În procesele de oxidare în fază lichidă catalizatorul este fie dizolvat, fie suspendat în mediul de reacție, sub formă de particule fine, capabile să asigure o suficientă suprafață interfacială de contact cu bulele de gaz ce conțin oxigenul. Solvenții folosiți trebuie să faciliteze acumularea peroxizilor. Cele mai bune rezultate au fost obținute cu acid acetic (pur sau în soluție apoasă) și acid benzoic [5, 7, 13, 67, 85], dar au fost utilizați și alți solvenți, ca: benzen, clorbenzeni, nitrobenzen, ciclohexan etc. [3, 17, 67]. Influența prezenței solventului, în corelație cu ceilalți parametri ai procesului, este redată în tabelul 7.5, pentru oxidarea toluenului [13].

Natura solventului are un efect considerabil asupra vitezei de reacție. Studiul influenței solvenților asupra oxidării unor compuși aromatici cu tetraacetat de plumb a evidențiat scăderea vitezei de reacție în diferiți solvenți, în ordinea:

acid acetic—DMF > acid acetic > acid acetic—DMSO > acid acetic—CH_3CN ~ acid acetic-ciclohexan > acid acetic—CH_2Cl_2 ~ acid acetic—nitrobenzen > > acid acetic—benzen.

Se remarcă faptul că, cu excepția dimetilformamidei (DMF), adăugarea altor solvenți la acidul acetic micșorează viteza de reacție. Efectul solvenților de mai sus asupra constantei de viteză, la oxidarea fluorenului și trifenilmetanului, rezultă din tabelul 7.6 [17].

Pentru oxidarea durenului cu oxigen în mediu de solvent polar Stefanova și colaboratorii [25] au stabilit următoarea dependență a constantei vitezei de reacție de permitivitatea mediului (anhidridă acetică):

$$\lg k = \lg k_0 + 24{,}59 \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} \qquad (7.2)$$

unde: k_0 și k reprezintă constantele de viteză în mediu de anhidridă acetică și, respectiv, acid acetic.

Tabelul 7.5.

Influența prezenței solventului asupra procesului de oxidare a toluenului în fază lichidă

Agentul de oxidare	Temperatura, °C	Presiunea, at	Timpul s	Catalizatorul	Inițiatorul	Randament acid benzoic, %	Conversia toluenului %
				Solvent-acid acetic			
Aer	190	50	3,25	Acetat Co sau Mn	Metiletilcetonă, ciclohexanonă	85,5	47,2
Aer	195—205	28	2	Acetat Co sau Mn, molibdat amoniu, promotori Br_2, KBr	—	88	—
Aer		Atmosferică	6,0	Acetat Co, promotor NaBr	—	96	53,4
			7,5			94,7	57,6
Oxigen	90	Atmosferică	24	Acetat Co	Metiletilcetonă	89	—
Oxigen	91—93	Atmosferică	—	Acetat Co	Ciclohexanonă	90	
Oxigen	95±2	Atmosferică	3,0	Acetat Co, promotor NH_4Br	Metiletilcetonă	97	77,3
			3,33			94,5	84,7
			1,75			90	83,3
				Solvent-acid benzoic			
Aer	125—275	⩽40	0,5—3	Săruri Co, Mn etc, promotori-compuși cu brom	—	96	99
				Fără solvent			
O_2 sau aer	110	Atmosferică	3	Naftenat de Co	Cumen	79	37
Idem	135	1,8	7	Oxizi de Co	—	95,4	—
Idem	200	10	2	Bromură Co sau Mn, promotor NaBr	Acid benzoic	87—94	~100
Aer	120—175	2		Săruri Co, în toluen	—	90	—
Aer	140	2,1	—	Săruri Co, în toluen	—	77,4	35
						76,3	41
						82,8	38
						88,4	37
Aer	140—145	4—6	3,5	Stearat de Co	—	80—83	40—45
Aer	140—145	6—8	—	Acetat de Co	—	92,5	—
Aer	145	4—6	12	Naftenat sau benzoat Co	—	81	36
Aer	150—170	5—8	4—5	Stearat de Co	—	87	50—60
Aer	165—175	10	5	Stearat de Co	—	85—88	55—70
Aer	175	10	8—10	Naftenat Co, benzoat Mn, promotor HBr 40%	Benzaldehidă	90—95	100

7.3.2.2. Influența temperaturii și presiunii. Oxidările în fază lichidă se efectuează, de obicei, în domeniul de temperatură 100—300°C și presiune 1—200 at. Alegerea temperaturii și presiunii de operare depinde de natura substratului, catalizatorului și produsului dorit, proprietățile

solventului, de influența acestora asupra vitezei de reacție și de securitatea operării.

Influența temperaturii și presiunii asupra reacției de oxidare a *p*-xilenului la acid tereftalic, în mediu de acid acetic și în prezența paraldehidei ca promotor, este ilustrată în figurile 7.5 și 7.6 [86].

Influența temperaturii și presiunii asupra perioadei de inducție a fost studiată de Sadana și Katzer [87] pentru cazul oxidării fenolului în soluție apoasă, în prezență de oxid de cupru pe suport (fig. 7.7 și 7.8).

Tabelul 7.6

Efectul solvenților asupra constantei de viteză de ordinul doi în cazul oxidării fluorenului și trifenilmetanului

Solventul (% în acidul acetic)	k_2 (l.mol^{-1}.min^{-1})	
	Hidrocarbura	
	Fluoren	Trifenilmetan
5% DMF	0,2475	0,45
10% DMF	0,75	1,12
5% Benzen	0,053	0,076
10% Benzen	0,050	0,073
15% Benzen	0,042	0,068
5% Nitrobenzen	0,058	0,084
10% Nitrobenzen	0,051	0,081
5% DMSO	0,087	—
5% CH_2Cl_2	0,053	0,080
5% CH_3CN	0,075	—
5% Ciclohexan	0,077	—

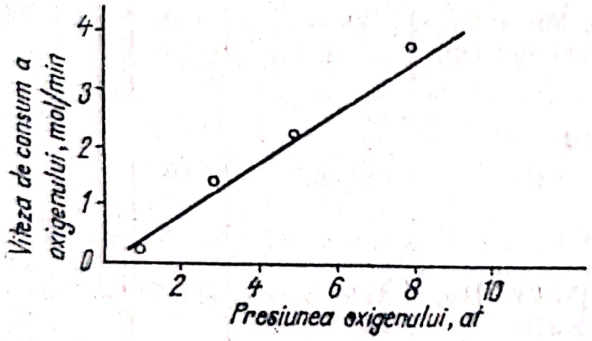


Fig. 7.5. Efectul presiunii oxigenului în cazul oxidării *p*-xilenului la acid tereftalic în fază lichidă.

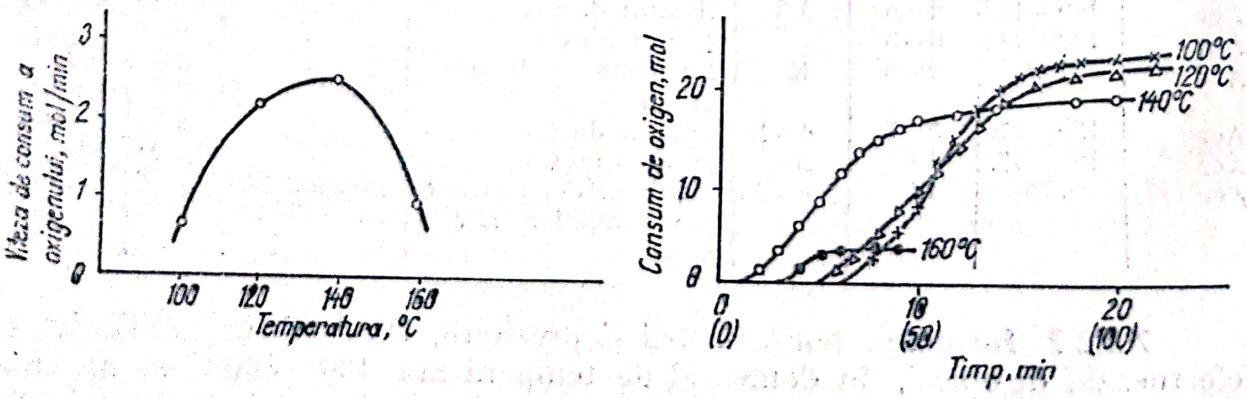


Fig. 7.6. Efectul temperaturii în cazul oxidării p-xilenului la acid tereftalic.

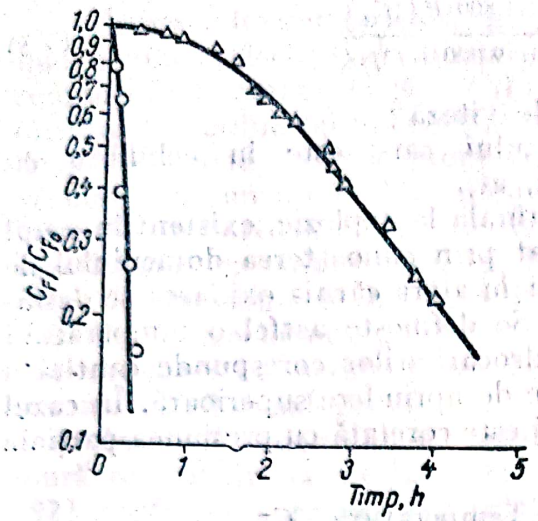


Fig. 7.7. Dependența de temperatură a vitezei de oxidare a fenolului: ○—145°C, p_{O_2} =4.42 at; △—113°C; p_{O_2} =4,61 at.

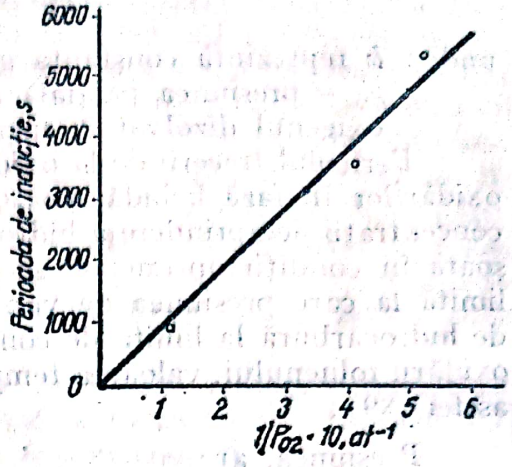


Fig. 7.8. Dependența perioadei de inducție a reacției de oxidare a fenolului de presiunea oxigenului, la 98°C.

După cum se observă în figurile 7.7 și 7.8, perioada de inducție este puternic dependentă de temperatură și presiune. Astfel, pentru o creștere a temperaturii de 32°C, perioada de inducție scade de la aproximativ 2 ore la aproximativ 0,2 ore. Perioada de inducție este invers proporțională cu presiunea oxigenului.

Oxidarea izopropilbenzenului la hidroperoxid, în prezența unor catalizatori micști formați din amestecuri de stearați de cadmiu și bariu, este influențată de temperatură în modul ilustrat de figura 7.9 [28].

Se observă că ridicarea temperaturii peste 100°C are ca efect scurtarea duratei de atingere a vitezei maxime de acumulare a hidroperoxidului.

Cercetători japonezi [88] stabilesc dependența de temperatură și presiune a constantei de viteză a reacției de oxidare a cumenului în fază lichidă, în absența solventului, pentru domeniul de temperatură 100—130°C.

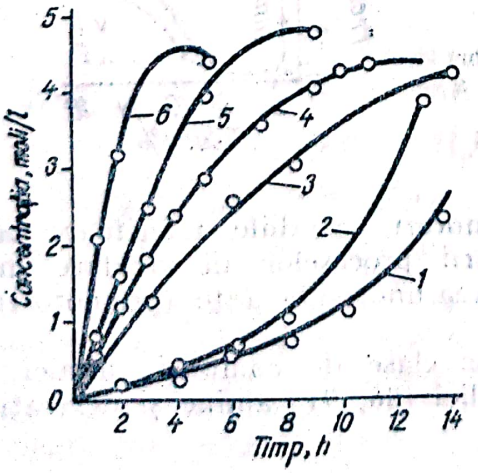


Fig. 7.9. Dependența concentrației hidroperoxidului de cumen acumulat în reacție de temperatură și durată.
1—80°C; 2—90°C; 3—100°C; 4—110°C; 5—120°C; 6—130°C.

Scanned with OKEN Scanner

$$k = \frac{1{,}00 \cdot 10^7 \exp(-11\,800/RT) f'_{O_2}}{1 + 7{,}41 \cdot 10^{-5} \exp(9\,900/RT) p'_{O_2}} \qquad (7.3)$$

unde : k reprezintă constanta globală de viteză ;

p'_{O_2} —presiunea parțială a oxigenului care este în echilibru cu oxigenul dizolvat în faza lichidă, at,.

Pericolul trecerii de la oxidarea normală la explozie, existent în cazul oxidărilor în fază lichidă, poate fi evitat prin cunoașterea domeniului de concentrații de aprindere a hidrocaburilor în afara căruia oxidarea se desfășoară în condiții optime de securitate. Se definește astfel o temperatură limită la care presiunea de vapori a hidrocarburilor corespunde cantității de hidrocarbură la limita de concentrație de aprindere superioară. În cazul oxidării toluenului, valoarea temperaturii este corelată cu presiunea parțială astfel [89] :

Presiunea, at	Temperatura, °C
4	50
5	85
10	125
20	168
25	185

După cum se observă, la o presiune de 20 at, temperatura trebuie să fie de cel puțin 168°C.

Concentrațiile de aprindere limită inferioară și limită superioară depind în mod diferit de temperatură și presiune. Dependența acestora de presiune pentru aprinderea amestecului de vapori de toluen și aer la 180°C este prezentată în figura 7.10.

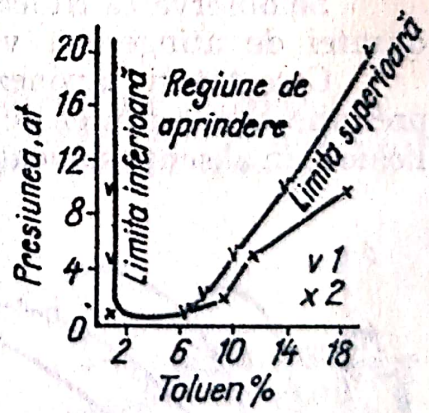


Fig. 7.10. Efectul presiunii asupra concentrațiilor de aprindere limită inferioară și superioară a amestecului de vapori de toluen și aer la 180°C :
V—1 — instalație fără agitare.
X—2 — instalație cu agitare.

7.3.2.2.3. Influența adăugării de promotori. Studiile referitoare la influența diferiților factori asupra desfășurării proceselor de oxidare în fază lichidă au evidențiat faptul că adăugarea unor substanțe (promotori) are efecte considerabile asupra reacției.

Promotorii utilizați aparțin diferitelor clase de compuși chimici : alcooli [90], aldehide, cetone, acizi carboxilici [86, 91] amine și derivați de amoniu [42, 92].

Scanned with OKEN Scanner

Într-un brevet japonez de dată recentă [42] este relatată utilizarea unor amine și derivați de amoniu ca promotori în reacția de oxidare a unor compuși alchilaromatici (C_1—C_4) : toluen, etilbenzen, xilen, trimetilbenzen, nitrotoluen, etilnaftalină. Oxidarea s-a efectuat cu aer sau oxigen în mediu de solvent (acid acetic în proporție gravimetrică de 1—15 față de compusul aromatic) pe un interval de temperatură de 80—100°C și presiuni cuprinse între 1—30 daN/cm^2. S-a stabilit că metilaminele, stabilite în condițiile de reacție, sînt promotori eficienți, în timp ce aminele aromatice sînt ineficiente. Dintre aminele heterociclice au dat rezultate acceptabile piridina, chinolina și izochinolina, acridina, picolina, acidul nicotinic, precum și derivați substituiți ai acestora, folosiți sub formă de săruri ale acidului azotic sau ale acizilor halogenați.

Influența adaosului de amine asupra activității catalizatorului (bromură de cobalt) la oxidarea în fază lichidă a mezitilenului (tabelul 7.7) [92] confirmă acțiunea favorabilă a acestor promotori.

Tabelul 7.7.

Influența adaosului de amine asupra randamentului produselor de oxidare a mezitilenului

Amina	Timpul de reacție, min	Randamentul, mol%		
		Acid 3,5 —dimetil benzoic	Acid 5-metil izoftalic	Acid trimezinic
	210	53,9	8,4	1,2
Acetat de amoniu	230	1,1	64,9	8,9
n-Hexilamină	265	—	7,8	77,1
Trietilamină	225	—	6,9	77,7
Metildibutilamină	245	—	5,2	79,6
Tetrametilamoniu	370	—	5,9	81,3
Monoetanolamină	225	—	5,9	80,6
Dietanolamină	215	—	5,6	79,4
Trietanolamină	210	—	6,7	78,7
Monoizopropilamină	210	—	5,1	78,5
Diizopropilamină	200	—	4,9	79,6
Triizopropilamină	210	—	5,6	78,8
[$CoBr_2$(trietanolamina)$_2$]	170	—	4,9	83,5
Etilendiamină	130	—	6,2	77,9
Hexametilendiamină	130	—	5,9	78,6

Efectul aminelor asupra activității catalitice se explică prin formarea complexului $[CoBr_4]^{2-}$, conform schemei :

$$R—NH_2+CH_3COOH \rightleftharpoons R—NH_3^+ + CH_3COO^-$$

$$2R—NH_3^+ + 2CH_3COO^- + CoBr_2 \rightleftharpoons 2R—NH_3^+Br^- + (CH_3COO)_2Co$$

$$2R—NH_3^+Br^- + CoBr_2 \rightleftharpoons [CoBr_4]^{2-}(R—NH_3^+)_2$$

Din tabelul 7.7 se observă că efectul aminelor scade în ordinea : amine alifatice > alcanol amine > aminoacizi, alchilamine > acetat de amoniu.

Studiul acțiunii promotoare a unor alcooli și acizi carboxilici în oxidarea *p*-xilenului la acid tereftalic (tabelele 7.8—7.9) a evidențiat eficiența mai bună a acidului 2-metil-butiric [90].

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 7.8

Efectul promotorilor alcooli asupra autooxidării *p*-xilenului. (Catalizator—acetat de cobalt. în acid acetic, temperatura—125°C, timp de reacție—2,5 ore)

Promotorul	Randamentul în acid tereftalic, % mol
Metanol	31,3
Etanol	50,0
1-Propanol	50,1
2-Propanol	36,8
1-Butanol	40,5
Alcool izobutilic	32,2
2-Butanol	79,6
Metil-etil-cetonă	86,0
2-Metil-2-butanol	48,6
3-Metil-1-butanol	50,0
2-Pentanol	71,2
3-Pentanol	80,5
3-Etil-3-pentanol	80,2
3-Metil-3-pentanol	83,7

Tabelul 7.9.

Efectul promotorilor acizi carboxilici asupra oxidării *p*-xilenului. (Catalizator: acetat de cobalt, timp de reacție 2,5 ore)

Promotorul	Randamentul în acid tereftalic, % mol
Fără	50,8
Acid propionic	61,2
Acid izovalerianic	56,7
Acid 2-metilbutiric	74,9
Acid pivalic	51,5

Nici unul din alcoolii primari nu a fost eficient. Dintre alcoolii secundari și terțiari se remarcă 2-butanolul, 2-și 3-pentanolii, 3-metil și 3-etil-3-pentanolii.

7.3.2.2.4. **Influența timpului de reacție. Gradul de transformare.** Durata procesului de oxidare este în strînsă corelație cu ceilalți parametri, cu natura produsului dorit și tipul de reactor (continuu sau discontinuu).

Studiind oxidarea *o*-xilenului la acid *o*-toluic și a *o*-metiltoluilatului la anhidridă ftalică, în fază lichidă, în prezența sărurilor de cobalt, Hceian și colaboratorii [21] au comparat performanțele realizate în sistem continuu și discontinuu.

Pentru reactorul discontinuu concentrațiile maxime probabile în acid *o*-toluic și, respectiv, anhidridă ftalică ,la ieșirea din reactor au fost obținute după 75 și, respectiv, 70 min, de la începerea procesului. Lucrînd în *regimul de productivitate maximă a reactorului* continuu, la timp de staționare de 11,5, și respectiv 12 min, s-au obținut concentrații maxime de numai 33,5% și, respectiv, 36% din valoarea maximă atinsă la operarea periodică. În *regimul de eficacitate maximă* a reactorului rezultatele obținute la timp de staționare de 18,2, respectiv 20 min, au reprezentat 50%, respectiv 57 % din oxidarea atinsă la reactorul discontinuu.

Influența timpului asupra concentrației produselor de oxidare a acidului benzoic, ilustrată în figura 7.11 [93], indică creșterea concentrației în fenol cu durata, pînă la aproximativ 5 ore.

Pe de altă parte, creșterea gradului de transformare a acidului benzoic are ca rezultat formarea de produse rășinoase în detrimentul randamentului în fenol. Din acestă cauză, se indică operarea pînă la un grad de transformare a acidului benzoic de maximum 65%.

Scanned with OKEN Scanner

Un efect defavorabil al gradului de conversie asupra reacției a fost observat în cazul oxidării aldehidei *p*-toluice în mediu de acid acetic [94]. Astfel, la toate temperaturile studiate s-a remarcat autofrînarea reacției la un grad de conversie al aldehidei de 80—85%.

În cazul oxidării polialchilbenzenilor, durata procesului depinde în principal de natura produsului urmărit. Astfel, obținerea acidului piromelitic (acid benzentetracarboxilic) prin oxidarea durenului în sistem cromat—bicromat de sodiu [8] este favorizată de creșterea timpului de contact (fig 7.12). pînă la o anumită limită.

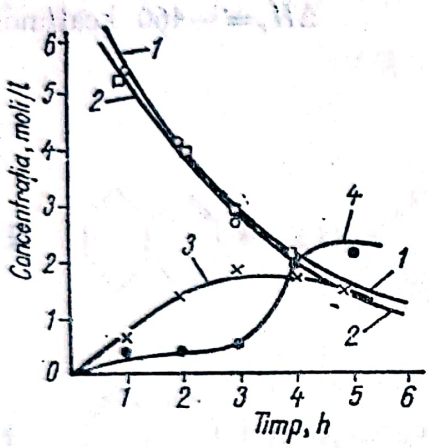


Fig. 7.11. Curbele cinetice ale oxidării acidului benzoic la fenol :
1 — acid benzoic, date experimentale ; *2* — acid benzoic, date calculate ; *3* — benzoat de fenol ; *4* — fenol.

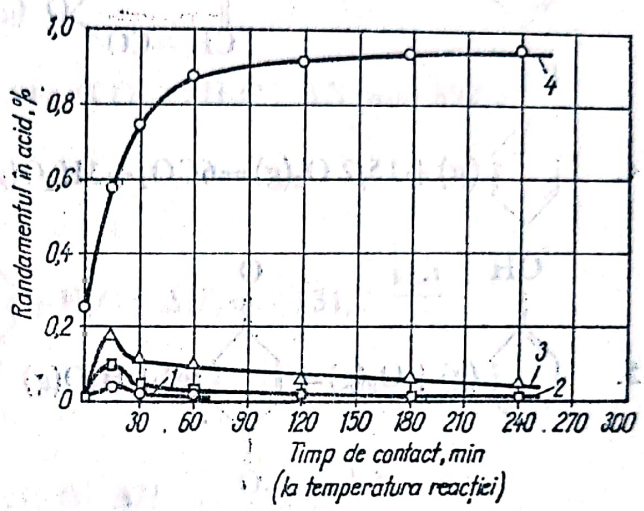
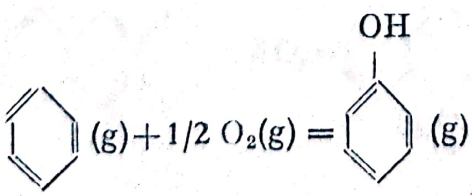


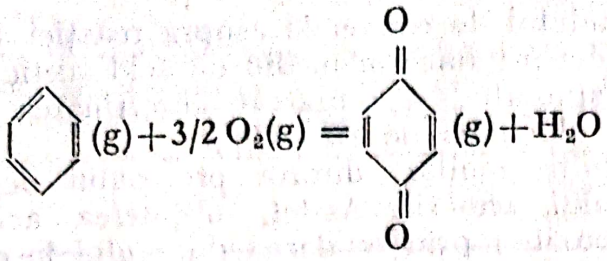
Fig. 7.12. Variația randamentului în acid piromelitic cu timpul de contact (t=260°C) :
1 — acid monocarboxilic ; *2* — acid dicarboxilic *3* — acid tricarboxilic ; *4* — acid piromelitic.

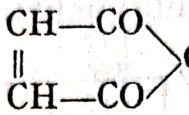
Se remarcă formarea unor cantități mai mari de acizi mono-, di- și tricarboxilici, în perioada incipientă a reacției.

7.4. TERMODINAMICA OXIDĂRII

Din punct de vedere termodinamic, în procesele de oxidare a compușilor aromatici sînt posibile mai multe reacții, paralele și consecutive, care au ca rezultat scăderea randamentului și impurificarea produsului dorit. Astfel, în cazul oxidării benzenului sînt posibile mai multe reacții [95] :

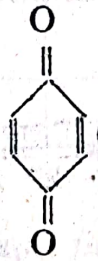
1.  (g) + 1/2 O_2(g) = (g)

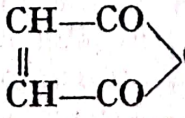
2.  $(g)+3/2\,O_2(g)=$ $(g)+H_2O$

3. $(g)+9/2\,O_2(g)=$  $O\ (g)+2CO_2+2H_2O(g)$;

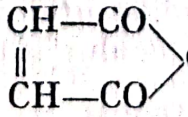
$\Delta H_r = -460$ kcal/mol

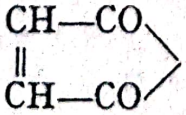
4. $(g)+15/2\,O_2(g)=6CO_2+3H_2O(g)$

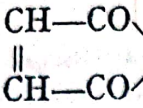
5. $(g)+O_2(g)=$  $(g)+H_2O(g)$

6. $(g)+5/2\,O_2(g)=3/2$  $O(g)+3/2H_2O(g)$

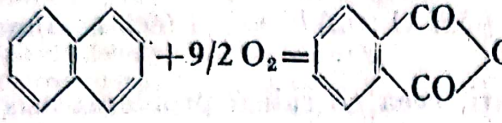
7. $(g)+7O_2(g)=6CO_2+3H_2O(g)$

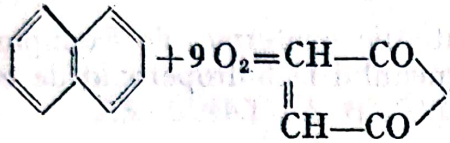
8. $(g)+3/2\,O_2(g)=3/2$  $O(g)+1/2\,H_2O(g)$

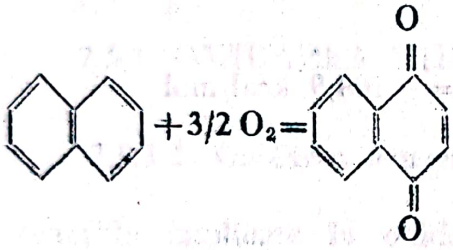
9.  $O(g)+O_2(g)=4CO+H_2O(g)$

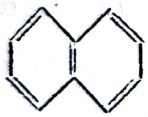
10. 

Principalele reacţii implicate în procesul oxidării naftalinei, în fază de vapori, la anhidridă ftalică sînt următoarele [96]:

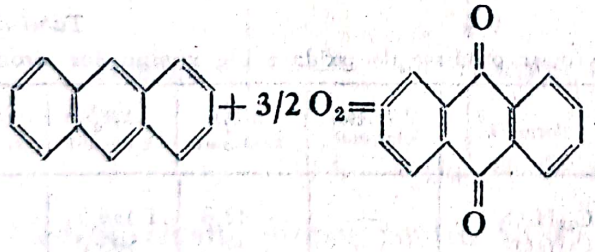
1. 

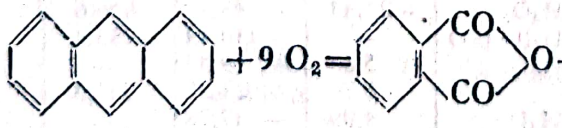
2. 

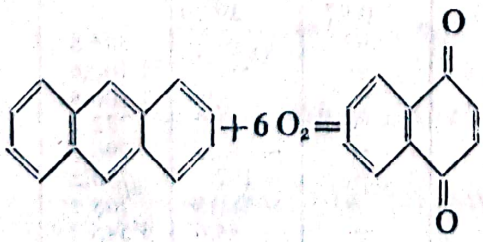
3. 

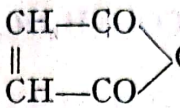
4. 

În oxidarea antracenului la antrachinonă, în fază de vapori, sînt posibile reacţiile [97]:

1. 

2. 

3. 

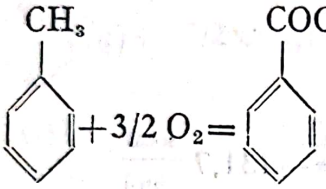
4. $+27/2O_2=$  $+10CO_2+4H_2O$;

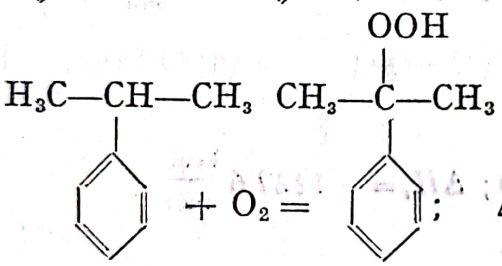
$\Delta H_r=-1\,099\ \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$

5. $+33/2\ O_2=14CO_2+5H_2O$; $\Delta H_r=-1\,695$ kcal/mol

Se remarcă efectele termice mari, ceea ce ridică problema asigurării unui schimb termic eficient în reactor.

Și reacțiile în fază lichidă sînt puternic exoterme, de exemplu oxidarea toluenului la acid benzoic și a cumenului la hidroperoxid de cumen [6, 65]:

 $+3/2\ O_2=$ $+H_2O$; $\Delta H_r=-104{,}9$ kcal/mol

 $+\ O_2=$; $\Delta H_r=-27{,}7$ kcal/mol

Valorile mărimilor termodinamice ale unor compuși aromatici implicați în reacțiile de oxidare sînt prezentate în tabelele 7.10 și 7.11 [98—100].

Tabelul 7.10.

Valorile mărimilor termodinamice ale unor produse de oxidare ale compușilor aromatici

Compusul aromatic		Formula	$\Delta Gf_{,298}$, kcal/mol	ΔH^0_f, kcal/mol	ΔH^0_c, kcal/mol	S^0_{298} kcal/mol
Antrachinona	(s)	$C_{14}H_8O_2$	—	— 42,8	1 544,5	—
Toluchinonă	(s)	$C_7H_6O_2$	—	—	803,2	—
Benzochinonă		$C_6H_4O_2$	—21,41	— 44,4	656,6	38,9
Anhidridă ftalică	(s)	$C_6H_4(CO)_2O$	—	—110,14	783,4	—
Benzaldehidă	(g)	C_7H_6O	5,85	— 9,57	—	—
	(l)		2,24	— 21,23	841,3	49,4
Aldehidă *p*-toluică	(g)	C_8H_8O	4,09	— 17,78	—	—
	(l)		0,97	— 29,79	—	—
Anhidridă maleică	(s)	$C_4H_2O_3$	—	—	334,8	—
α-Naftochinonă	(s)	$C_{10}H_6O_2$	—	—	1 100,8	—
β-Naftochinonă	(s)	$C_{10}H_6O_2$	—	—	1 106,4	—
Acid benzoic	(s)	$C_7H_6O_2$	—60,1	— 91,2	772,1	40,8
Aldehidă salicilică	(l)	$C_7H_6O_2$	—	— 66,6	796,7	—
Acid *o*-ftalic		$C_8H_6O_4$	—	—187	770,2	49,7
Acid *m*-ftalic	(s)	$C_8H_6O_4$	—	—188,9	768,4	—
Fenantrenchinonă	(s)	$C_{14}H_8O_2$	—	— 44,6	1 545,2	—

Tabelul 7.11.

Capacităţile calorice molare ale unor produse de oxidare a compuşilor aromatici

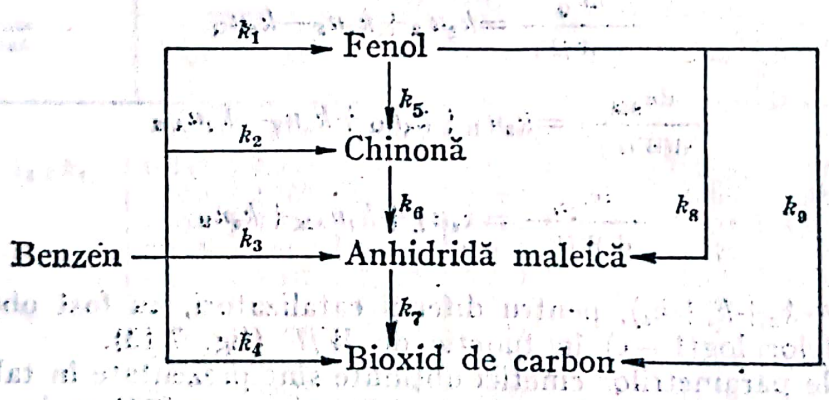
Compusul aromatic	Formula	C_p, cal/mol.grd	Temperatura, °C
Acid benzoic	$C_7H_6O_2$	$35{,}0+0{,}061\ t$	20 p.t.
Antrichinonă	$C_{14}H_8O_2$	$53{,}7+0{,}1436\ t$	0—270
Benzaldehidă	C_7H_6O	45,5	22—172
Salicilaldehidă	$C_7H_6O_2$	46,6	18
Benzochinonă (s)	$C_6H_4O_2$	$30{,}5+0{,}0897\ t$	—100 p.t.
Acid ftalic	$C_8H_6O_4$	53,76	20

7.5. CINETICA OXIDĂRII

7.5.1. OXIDAREA HIDROCARBURILOR AROMATICE

7.5.1.1. Oxidarea benzenului

Reacţiile implicate la oxidarea benzenului la anhidridă maleică, prezentate în cap. 7.4, pot fi reprezentate schematic sub forma :



Modelul cinetic propus pentru acestă schemă de reacţii este următorul [10] :

$$\frac{dn_B}{d(W/F_B)} = -(k_1+k_2+k_3+k_4)(n_B/n_t)P \tag{7.4}$$

$$\frac{dn_F}{d(W/F_B)} = k_1(n_B/n_t)P-(k_5+k_8+k_9)(n_F/n_t)P \tag{7.5}$$

$$\frac{dn_Q}{d(W/F_B)} = k_2(n_B/n_t)P+k_5(n_F/n_t)P-k_6(n_Q/n_t)P \tag{7.6}$$

$$\frac{dn_{AM}}{d(W/F_B)} = k_3(n_B/n_t)P+k_6(n_Q n_t)P+k_8(n_F/n_t)P-k_7(n_{AM}/n_t)P \tag{7.7}$$

$$\frac{dn_{CO_2}}{d(W/F_B)} = k_4(n_B/n_t)P + k_7(n_{AM}/n_t)P + k_9(n_F/n_t)P \quad (7.8)$$

în care: n_B reprezintă numărul de moli de benzen în alimentare;
n_F, n_Q, n_{AM}, n_{CO_2} — numărul de moli de fenol chinonină, anhidridă maleică și, respectiv, CO_2, formați pe mol benzen în alimentare;
n_t—numărul total de moli în gazele de ieșire per mol benzen în alimentare;
W—greutatea catalizatorului, g;
F—debitul molar total aer+benzen în alimentare, mol/h;
F_B—debitul molar al benzenului, mol /h;
W/F—factorul de timp, g/mol/h;
k_1—k_9 — constantele de viteză de ordin pseudo unu, mol/g catalizator·h·at;
P—presiunea totală, at.

La presiunea $P=1$ at, împărțind ecuațiile (7.4—7.8) prin n_t și ținînd seama de faptul că $(W/F_B)/n_t = W/F$, se obține:

$$\frac{dn_B}{d(W/F)} = -(k_1+k_2+k_3+k_4)n_B \quad (7.9)$$

$$\frac{dn_F}{d(W/F)} = k_1 n_B - (k_5+k_8+k_9)n_F \quad (7.10)$$

$$\frac{dn_Q}{d(W/F)} = k_2 n_B + k_5 n_F - k_6 n_Q \quad (7.11)$$

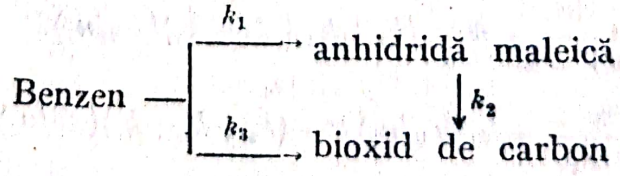
$$\frac{dn_{AM}}{d(W/F)} = k_3 n_B + k_6 n_Q + k_8 n_F - k_7 n_{AM} \quad (7.12)$$

$$\frac{dn_{CO_2}}{d(W/F)} = k_4 n_B + k_7 n_{AM} + k_9 n_F \quad (7.13)$$

Valorile $(k_1+k_2+k_3+k_4)$, pentru diferiți catalizatori, au fost obținute din panta dreptelor $\log(1-x)$ în funcție de W/F (fig. 7.13).

Valorile parametrilor cinetici obținute sînt prezentate în tabelul 7.12.

Pe de altă parte, Vaidyanathan și Doraiswamy [72] au luat în considerație numai trei din cele 10 reacții:



Pentru cele două tipuri de catalizatori folosiți (tabelul 7.13) s-au obținut parametrii cinetici prezentați în tabelele 7.14 și 7.15.

Valorile ridicate ale factorului de eficacitate indică faptul că difuzia în porii catalizatorului nu influențează reacția. Pentru catalizatorul B,

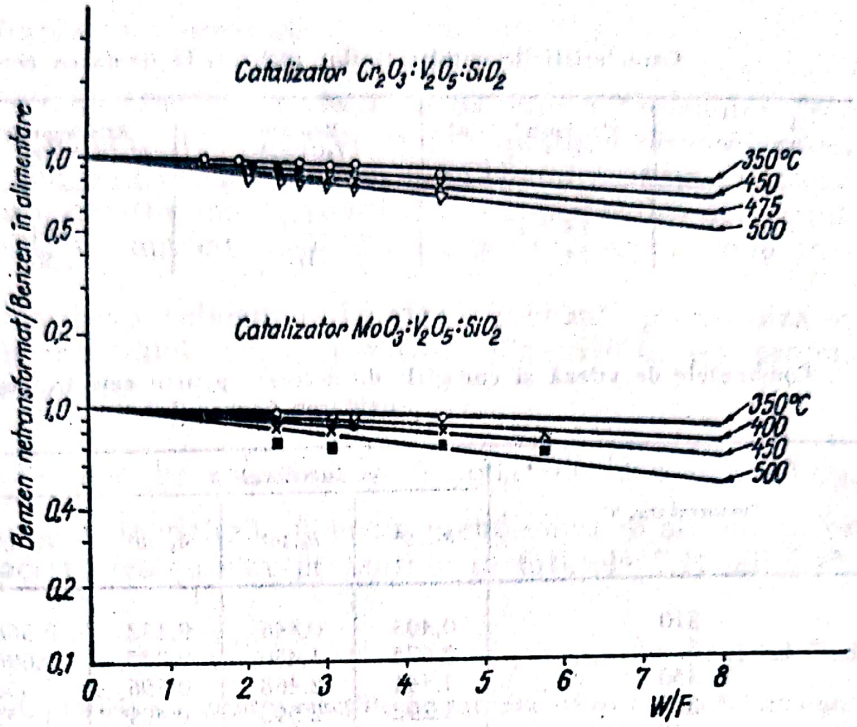


Fig. 7.13. Reprezentarea dependenței log (1—x) funcție de W/F.

Tabelul 7.12

Parametrii cinetici pentru oxidarea benzenului pe diferiți catalizatori

Constanta de viteză	Temperatura, °C						E_a, kcal/mol	A
	350	375	400	450	475	500		
Catalizator: molibden-vanadiu-silice								
$k_1+k_2+k_3+k_4$	0,025	0,023	0,027	0,035	—	0,0481	4,505	0,882
$k_1 \cdot 10^4$	2,550	2,300	2,700	3,500	—	4,800	4,481	$8,01 \cdot 10^{-3}$
$k_2 \cdot 10^4$	4,080	3,650	4,400	5,600	—	7,700	4,482	$1,28 \cdot 10^{-2}$
k_3	0,015	0,009	0,011	0,014	—	0,019	4,492	0,335
k_4	0,014	0,012	0,015	0,019	—	0,026	4,488	0,453
$k_5+k_8+k_9$	0,024	0,033	0,068	0,015	—	0,073	6,240	0,455
$k_5 \cdot 10^3$	1,98	2,650	5,500	4,100	—	5,85	6,244	0,350
k_6	0,022	0,051	0,034	0,038	—	0,095	6,781	6,028
k_7	0,045	0,029	0,036	0,046	—	0,076	4,327	0,103
k_8	0,004	0,006	0,012	0,009	—	0,013	17,33	3,700
k_9	0,018	0,029	0,050	0,037	—	0,054	6,227	3,192
Catalizator: crom—vanadiu-silice								
$k_1+k_2+k_3+k_4$	0,034	—	—	0,044	0,048	0,049	2,428	0,239
$k_1 \cdot 10^4$	2,830	—	—	3,620	4,140	4,120	2,448	$2,00 \cdot 10^{-3}$
$k_2 \cdot 10^4$	4,38	—	—	5,510	6,340	6,510	2,530	$3,28 \cdot 10^{-3}$
k_3	0,015	—	—	0,019	0,022	0,022	2,410	0,106
k_4	0,018	—	—	0,023	0,026	0,026	2,454	0,129
$k_5+k_8+k_9$	0,023	—	—	0,071	0,145	0,150	12,070	$3,68 \cdot 10^{2}$
$k_5 \cdot 10^3$	4,430	—	—	13,330	27,202	28,110	12,059	$6,531 \cdot 10$
k_6	0,026	—	—	0,033	0,036	0,038	2,401	0,176
k_7	0,034	—	—	0,069	0,081	0,085	5,882	0,388
$k_8 \cdot 10^3$	4,900	—	—	15,000	30,700	31,600	12,059	$7,37 \cdot 10$
$k_9 \cdot 10^2$	1,400	—	—	4,200	8,700	9,000	12,085	$1,38 \cdot 10$

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 7.13

Caracteristicile catalizatorilor utilizați la oxidarea benzenului

Catalizator	Conținutul total de oxizi, %	Raportul V_2O_5/MoO_3	Aria suprafeței, m^2/g	Volumul porilor ml/ml
A	14	1/1	144	0,38
B	14	1/2	256	0,41

Tabelul 7.14

Constantele de viteză și energiile de activare pentru cele trei reacții importante la oxidarea benzenului

Temperatura, °C	Catalizatorul *A*			Catalizatorul *B*		
	$k_1 \cdot 10^3$	$k_2 \cdot 10^3$	$k_3 \cdot 10^3$	$k_1 \cdot 10^3$	$k_2 \cdot 10^3$	$k_3 \cdot 10^3$
310	0,403	0,846	0,132	0,368	0,776	0,126
330	0,675	1,430	0,225	0,696	1,447	0,229
350	1,141	2,468	0,396	1,358	2,806	0,453
375	1,292	2,593	0,409	1,455	2,982	0,477
400	1,361	2,716	0,444	1,513	3,113	0,519
E_a pentru domeniul de temperatură 310—350 kcal/mol	19,1	19,6	20,3	23,7	23,8	23,8
E_a pentru domeniul de temperatură 350—400 kcal/mol	2,9	1,6	1,9	1,8	1,7	2,2

Tabelul 7.15

Factori de eficacitate experimentali pentru diferite valori ale modulului Thiele

Mărimea particulei (B.S.S+ mesh)	$k \cdot 10^3$	η	Φ
−5+12	1,811	0,873	0,161
−12+22	2,033	0,977	0,071
−22+36	2,043	0,984	0,038
−36+60	2,081	1,000	0,023

η este factorul de eficacitate; Φ — modulul Thiele, $R/3 \cdot (k/D_e)^{1/2}$ k — constanta globală de viteză (k_1+k_3); D_e — coeficientul de difuzie efectivă, cm^2/s; R — raza granulei de catalizator, cm.

valoarea estimată a coeficientului de difuzie efectivă, D_e, este de $1,57 \cdot 10^{-3}$ cm^2/s.

Scăderea energiei de activare de la aproximativ 20 kcal/mol la 2 kcal/mol, remarcată la trecerea din domeniul de temperatură 310—350°C în domeniul 350—400°C, ceea ce ar indica schimbarea mecanismului de control, este explicată prin modificările structurale ale catalizatorului la temperaturi mai ridicate.

Scanned with OKEN Scanner

7.5.1.2. Oxidarea toluenului

Din punct de vedere cinetic, procesul de oxidare a toluenului prezintă, de asemenea, o schemă de reacţii complexe, posibile termodinamic, care implică reacţii consecutive, paralele şi paralel-consecutive. Factorii cinetici—natura şi proprietăţile catalizatorului şi temperatura—determină selectivitatea procesului şi, implicit, desfăşurarea sa după un anumit mecanism.

Astfel, pentru oxidarea toluenului în strat fluidizat, pe catalizator V_2O_5 pe silicagel, în intervalul de temperatură 325—370°C, s-a propus schema de reacţii consecutive [70]:

$$\text{Toluen} \xrightarrow{k_1} \text{benzaldehidă} \xrightarrow{k_2} \text{acid benzoic} \xrightarrow{k_3} \text{benzochinonă} \xrightarrow{k_4} \text{acid maleic} \xrightarrow{k_5} CO_2.$$

Valorile constantelor de vizteză, de ordin pseudo unu, şi ale energiilor de activare pentru aceste reacţii sînt prezentate în tabelele 7.16 şi 7.17.

Tabelul 7.16

Constantele de viteză de ordin pseudo unu pentru reacţiile din procesul de oxidare a toluenului, mol/g cat · h · at

Temperatura, °C	k_1	k_2	k_3	k_4	k_5
325	$4{,}998 \cdot 10^{-3}$	0,7530	0,2689	2,588	1,953
350	$1{,}673 \cdot 10^{-2}$	1,774	0,4261	11,5	6,392
370	$2{,}845 \cdot 10^{-2}$	2,927	1,042	17,61	13,66

Pentru a stabili treapta determinantă de proces s-au calculat, de asemenea, factorii de eficacitate pentru mai multe dimensiuni ale granulelor de catalizator. Valorile ridicate obţinute (0,88—0,99) indică drept treaptă determinantă reacţia chimică. După cum reiese din tabelul 7.16, dintre reacţiile chimice, transformarea toluenului în benzaldehidă este treapta determinantă de viteză.

Tabelul 7.17

Energiile de activare ale reacţiilor consecutive de la oxidarea toluenului, kcal/mol

Reacţia	E_a
Toluen → Benzaldehidă	29,24
Benzaldehidă → Acid benzoic	23,20
Acid benzoic → Benzochinonă	23,40
Benzochinonă → Acid maleic	29,00
Acid maleic → Bioxid de carbon	26,55

Tabelul 7.18.

Valorile constantelor *a*, *b*, *c* şi *d* din ecuaţia de viteză a oxidării toluenului

Constanta	Temperatura, °C		
	325	350	370
a	4,245	2,293	0,4282
b	5,288	4,851	11,43
c	0,3782	0,009396	3,343
d	124,8	0,001277	9,906

Scanned with OKEN Scanner

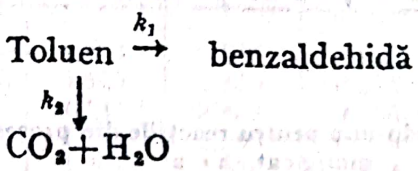
Analiza a 17 mecanisme postulate, pe baza conceptelor Langmuir-Hinshelwood, a evidenţiat ca cel mai probabil mecanismul ce corespunde reacţiei pe suprafaţa între oxigenul adsorbit şi toluen. Ecuaţia cinetică globală propusă pentru acest caz este de forma :

$$R = \sqrt{\frac{f_T p_{O_2}}{r}} = a + b p_{O_2} + c p_T + d p_B \qquad (7.14)$$

în care : r reprezintă viteza de reacţie, mol/g. cat. h ;
p_T, p_B, p_{O_2}—presiunile parţiale ale toluenului, benzenului şi, respectiv, oxigenului ;
a, b, c, d—constante (tabelul 7.18).

Lucrînd pe un catalizator foarte selectiv, oxid de molibden şi oxid de tungsten pe alumină, Reddy şi Doraiswamy [73] stabilesc că modelul de reacţii paralele corespunde cel mai bine rezultatelor experimentale.

Se presupune că bioxidul de carbon se formează exclusiv prin oxidarea directă a toluenului, oxidarea benzaldehidei fiind neglijabilă :



Constantele de viteză sînt cuprinse în tabelul 7.19.
Valorile parametrilor Arrhenius sînt prezentate în tabelul 7.20.

Tabelul 7.19

Constantele de viteză ale ecuaţiilor de ordin pseudo unu pentru oxidarea toluenului, modelul cu reacţii paralele

Temperatura, °C	$k_1 \cdot 10^5$	$k_2 \cdot 10^5$	$k \cdot 10^5$
	(mol/h g.cat.at)		
400	1,244	1,454	2,707
425	2,994	2,317	5,342
450	6,507	2,643	9,231
475	11,181	3,084	14,428
500	14,500	3,587	18,290

Tabelul 7.20

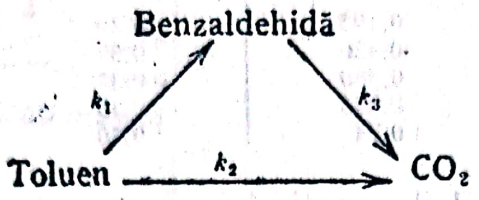
Valorile parametrilor Arrhenius pentru oxidarea toluenului la benzaldehidă

Domeniul de temperatură, °C	Treapta de reacţie	$A \cdot 10^5$	E_a, kcal/mol
400—475	1	6,5	10,5
475—500	1	12,7	4,9
400—425	2	1,8	6,3
425—500	2	2,7	2,5
400—475	reacţia globală	8,1	8,6
475—500	reacţia globală	16,2	4,5

Scanned with OKEN Scanner

Ca și în cazul benzenului, se remarcă scăderea bruscă a valorilor energiei de activare, atît pentru reacțiile paralele cît și pentru reacția globală.

Într-un studiu mai recent [16], pentru oxidarea toluenului pe molibdat de bismut se propune o schemă de reacții paralel consecutive:



Admițînd că viteza reacției de oxidare pentru fiecare din direcțiile schematizate se supune unei ecuații de ordinul unu, s-au obținut următoarele rapoarte ale constantelor de viteză:

$$k_1 : k_2 : k_3 = 0{,}55 : 0{,}45 : 3$$

Ecuațiile de viteză propuse sînt următoarele:

$$-\frac{dp_T}{d\tau} = (k_1 + k_2) p_T \, \theta \qquad (7.15)$$

$$-\frac{dp_B}{d\tau} = (k_3 p_B - k_1 p_T) \, \theta \qquad (7.16)$$

$$-\frac{dp_{O_2}}{d\tau} = k_4 p_{O_2} (1 - \theta) \qquad (7.17)$$

în care: τ reprezintă timpul de contact;

p_T, p_B, p_{O_2}—presiunile parțiale ale toluenului, benzaldehidei și, respectiv, oxigenului;

θ — fracția de centri oxidați de pe suprafața catalizatorului (vezi pag. 339);

k_4—constanta vitezei de reoxidare a suprafeței catalizatorului.

Valorile medii ale constantelor de viteză, la 500°C, sînt: $k_1 = 0{,}20\ s^{-1}$; $k_2 = 0{,}17\ s^{-1}$; $k_3 = 1{,}0\ s^{-1}$; $k_4 = 2{,}6\ s^{-1}$.

Pentru toate cele trei reacții din schema de reacție, energiile de activare sînt egale, 16 kcal/mol.

7.5.1.3. Oxidarea xilenului

Pentru oxidarea *o*-xilenului în *fază gazoasă* s-au propus ecuații cinetice de tip legea puterii și de tip Mars-Krevelen. Ecuația de tip legea puterii, scrisă în termeni de presiune parțială, p_A și p_B, are forma:

$$r_A = k \cdot p_A^n \cdot p_B^m \qquad (7.18)$$

Valorile parametrilor n, m, și k sînt prezentate în tabelul 7.21 [19].

Tabelul 7.21.

Valorile parametrilor în ecuația de tip legea puterii pentru oxidarea *o*-xilenului

Temperatura, °C	Ordinul de reacție față de *o*-xilen, *n*	Ordinul de reacție față de oxigen, *m*	Constanta de viteză, *k*, mol/g.cat.h.at (n+m)
325	0,195	0,29	0,0047
341	0,426	0,37	0,0241
370	0,580	0,33	0,1245
383	0,595	0,35	0,1735
402	0,74	0,30	0,3460

Faptul că ordinul de reacție în raport cu *o*-xilenul este mai mic decît 1 și variază cu temperatura a sugerat reprezentarea ecuației de viteză prin relația Mars-Krevelen (7.1).

În condițiile în care presiunea parțială a oxigenului este constantă, ecuația (7.1) devine:

$$r_A = \frac{k_r p_A}{1 + k_s p_A} \qquad (7.18)$$

în care:

$k_s = \frac{\beta k_r}{k_a (p_B)^m}$, unde β este factorul stoichiometric ce corespunde numărului mediu de moli de oxigen implicați în oxidarea unui mol de hidrocarbură;
k_a, k_r—constante de viteză, mol/g. cat. h. at;
m=0,60.

Valorile parametrilor ecuației de tip Mars-Krevelen, la diferite temperaturi, sînt prezentate în tabelul 7.22.

Tabelul 7.22.

Parametrii ecuației Mars—Krevelen pentru oxidarea *o*—xilenului (208 reprezintă presiunea parțială a oxigenului—p_B)

Temperatura, C°	k_r, mol/g.cat.h.at	$\frac{0,208^m}{\beta} k_a \cdot 10^3$
325	0,76	1,58
341	0,96	2,36
370	1,67	6,73
383	1,92	8,51
402	2,04	13,20

Pentru k_r și k_a s-au găsit energii de activare de 16,320 și, respectiv, 23,6 kcal/mol.

În procesul de oxidare a *o*-xilenului în *fază lichidă*, în mediu de acid acetic și în prezența sărurilor de cobalt și bromură de amoniu, se formează, în primele stadii ale reacției, produse de oxidare a primei grupe metil,

(alcool *o*-toluic, aldehidă *o*-toluică, acetat *o*-toluic și acid *o*-toluic), iar ulterior produsele de oxidare a ambelor grupe metil (aldehidă ftalică, *o*-carboxibenzaldehidă, ftalidă, acid ftalic) (fig. 7.14) [102].

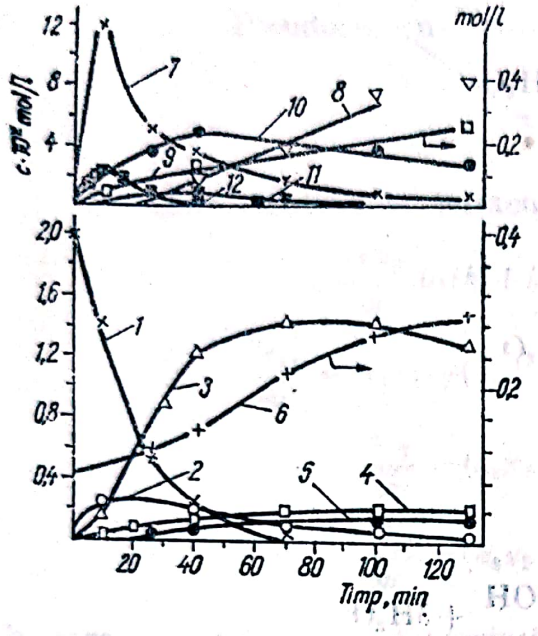


Fig. 7.14. Variația compoziției produselor în reacția de oxidare a *o*-xilenului în mediu de acid acetic (t=130°C, consum de aer=40 l/min pe litru de masă de reacție):
1 — *o*-xilen; 2 — aldehidă *o*-toluică; 3 acid *o*-toluic; 4 — *o*-carboxibenzaldehidă; 5 — acid ftalic; 6 — apă; 7 — alcool *o*-toluic; 8 — acid benzoic; 9 — ftalidă; 10 — acetat de *o*-metil-benzil; 11 — aldehidă ftalică; 12 — bromură de *o*-xilil

Ecuația de viteză propusă are forma:

$$r = k[RH][Co^{2+}][Br^-]^{0,5}$$

energia de activare fiind de 12,3 kcal/mol.

Vitezele de transformare a *o*-xilenului (r_1) și de formare a acidului ftalic (r_2) pentru concentrații ale *o*-xilenului de 2 mol/l și ale acetatului de cobalt și bromurii de amoniu de $2{,}73 \cdot 10^{-2}$ mol/l sînt:

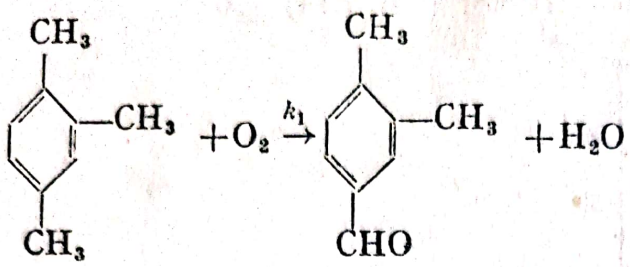
— la 130°C	r_1=0,067 mol/l.min;	r_2=0,00148 mol/l.min
— la 150°C	r_1=0,250	r_2=0,00820
— la 170°C	r_1=0,430	r_2=0,0215

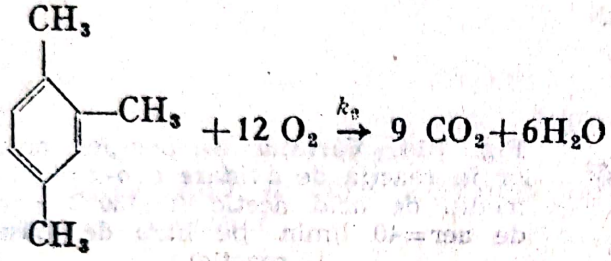
După cum se știe, în procesele gaz—lichid viteza globală este influențată de mărimea suprafeței interfaciale de contact, și, implicit de tipul reactorului. Astfel, studiul oxidării *p*-xilenului în reactor agitat [103] și în reactor tip coloană cu bule [104] a relevat faptul că viteza de oxidare depinde de presiunea parțială a oxigenului și că mărirea vitezei de rotație a agitatorului (la reactoarele cu agitare) și folosirea plăcilor perforate (la reactoarele cu bule) conduce la creșterea substanțială a vitezei de oxidare.

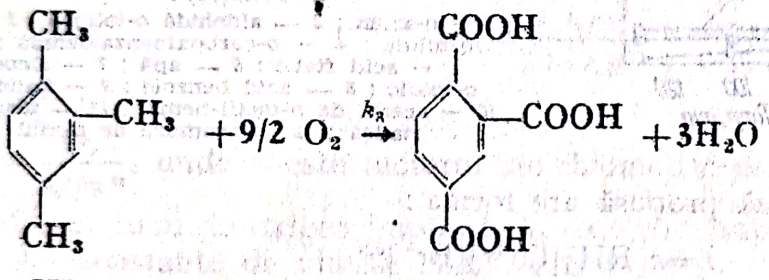
7.5.1.4. Oxidarea pseudocumenului

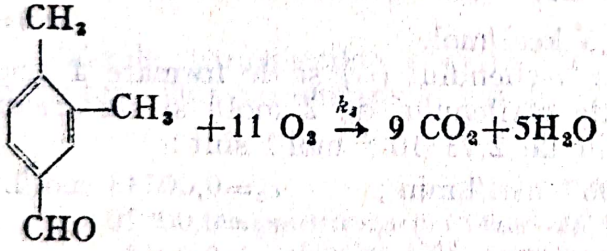
Oxidarea pseudocumenului, constituent al fracției petroliere C_9., a captat atenția cercetătorilor, datorită numeroaselor utilizări ale derivatului său, acidul trimelitic [105—108].

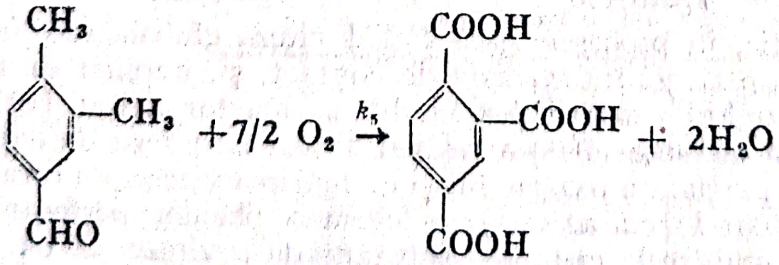
Reacțiile implicate în procesul oxidării se pot desfășura conform unei scheme de reacții paralel-consecutive :

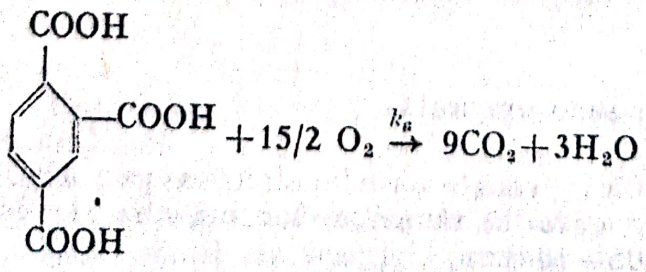
1. 

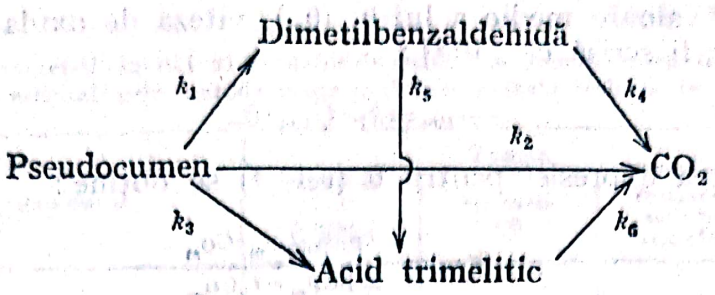
2. 

3. 

4. 

5. 

6. 



Ecuațiile cinetice, în termeni de conversie, sînt următoarele:

$$\frac{-dx'_P}{dt} = (k_1+k_2+k_3)x_P\theta = k_P x_P \theta \tag{7.21}$$

$$\frac{dx_D}{dt} = [k_1 x_P - (k_4+k_5)x_D]\theta = (k_1 x_P - k_D x_D)\theta \tag{7.22}$$

$$\frac{dx_T}{dt} = (k_3 x_P + k_5 x_D - k_6 x_T)\theta \tag{7.23}$$

$$\frac{dx_C}{dt} = (k_2 x_P + k_4 x_D + k_6 x_T)\theta \tag{7.24}$$

în care: x_P, x_D, x_T și x_C reprezintă gradul de conversie pentru pseudocumen (P), dimetilbenzaldehidă (D), acid trimelitic (T) și CO_2(C);
x'_P—fracția de pseudocumen netransformată;
t—timpul spațial, s;
θ—fracția efectivă din suprafața totală a catalizatorului accesibilă oxidării (fracția de centri oxidați)*.

* Fracția de centri activi pe suprafața catalizatorului poate fi determinată prin corelarea vitezelor de oxidare a reactanților și de reoxidare a catalizatorului. Viteza oxidării pseudocumenului este dată de ecuația:

$$-\frac{dC_P}{dt} = k_P C_P \theta \tag{1}$$

Viteza de consum a oxigenului este egală cu viteza sa de epuizare de pe catalizator:

$$-\frac{dC_O}{dt} = k_a C_O (1-\theta) \tag{2}$$

Aceasta din urmă poate fi corelată cu viteza de oxidare a pseudocumenului:

$$-\left(\frac{dC_O}{dt}\right) = \alpha\left(-\frac{dC_P}{dt}\right) \tag{3}$$

unde α reprezintă factorul stoichiometric. Din ecuațiile (1)—(3) se obține:

$$\theta = \frac{1}{[1+(\alpha k_P C_P / k_a C_O)]} \tag{4}$$

C_0 reprezintă concentrația oxigenului.

Considerînd o valoare medie a lui θ, (θ_m), viteza de oxidare a pseudocumenului poate fi scrisă ca [105]:

$$-r_{Pm} = k_P \cdot C_{Pm} \cdot \theta_m$$

Prin substituirea expresiei pentru θ (rel. 4) se obține:

$$-r_{Pm} = \frac{k_P \cdot k_a \cdot C_{Pm} \cdot C_{Om}}{\alpha k_P C_{Pm} + k_a C_{Om}} \qquad (7.26)$$

unde indicele m se referă la valoarea medie.
Valorile k_P, k_a și α găsite de Balasubramanian și Viswanath sînt prezentate în tabelul 7.23.

Tabelul 7.23.

Constantele de viteză pentru oxidarea pseudocumenului și reoxidarea catalizatorului

Temperatura, °C	k_P, s^{-1}	k_a, s^{-1}	α
260	2,108	0,915	9,97
280	3,715	1,889	10,11
300	5,408	3,434	10,32
320	7,557	5,787	10,43

Valorile din tabel au fost obținute pe un reactor diferențial, în condițiile unei conversii totale a pseudocumenului de 20%. Parametrii cinetici ai treptelor de oxidare a pseudocumenului și reoxidare a catalizatorului sînt prezentați în tabelul 7.24.

Rezultatele experimentale au indicat ca cea mai probabilă schema de reacții paralele. Constantele de viteză și energiile de activare sînt prezentate în tabelele 7.25 și 7.26.

Tabelul 7.24.

Parametrii cineticii pentru treptele de oxidare a pseudocumenului și reoxidare a catalizatorului

Parametrul	Treapta	
	Oxidarea pseudocumenului	Reoxidarea catalizatorului
Energia de activare, kcal/mol	13,2	19 2
Factorul de frecvență x 10^{-5}	6,0	761

Tabelul 7.25

Constantele de viteză ale reacțiilor paralele la oxidarea pseudocumenului

Constantele de viteză, s^{-1}	Temperatura, °C	
	280	320
k_1	0,524	0,759
k_2	3,047	6,267
k_3	0,173	0,443
k_P	3,744	7,469

Variația de temperatură a constantelor globale de viteză și a constantelor de viteză ale reacțiilor paralele este prezentată în figura 7.15.

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 7.26.

Parametrii cinetici ai treptelor de oxidare a pseudocumenului estimați prin metoda celor mai mici patrate liniarizate

Parametrul	Treapta		
	Formarea dimetil benzaldehidei	Formarea CO_2	Formarea acidului trimelitic
Energia de activare, kcal/mol	8,5	13,7	16,9
Factorul de frecvență $x10^{-5}$	0,011	7,7	8,4

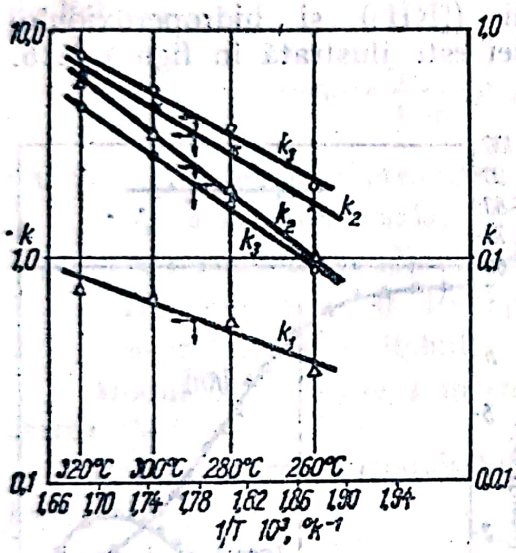


Fig. 7.15. Reprezentarea Arrhenius a constantelor globale de viteză și a constantelor reacțiilor paralele.

7.5.1.5. Oxidarea cumenului

Oxidarea cumenului are loc printr-un mecanism radicalic [88, 108] :

Inițierea

1. Din inițiator (In_2) :

$$In_2 \rightarrow 2In\cdot$$
$$In\cdot + RH \rightarrow R\cdot + InH$$

2. Prin descompunerea sau dehidrogenarea cumenului :

$$RH \rightarrow R\cdot + H\cdot$$
$$RH + O_2 \rightarrow R\cdot + HO_2\cdot$$

3. Prin descompunerea hidroperoxidului de cumen :

$$ROOH \xrightarrow{k_1} RO\cdot + \cdot OH$$
$$RO\cdot + RH \xrightarrow{k_2} R\cdot + ROH$$
$$\cdot OH + RH \xrightarrow{k_3} R\cdot + H_2O$$

Propagarea

4. $R\cdot + O_2 \xrightarrow{k_4} RO_2^{\cdot}$

$RO_2^{\cdot} + RH \xrightarrow{k_5} R\cdot + ROOH$

Întreruperea

5. $2R\cdot \xrightarrow{k_6} R\cdot R$

$R\cdot + RO_2 \xrightarrow{k_7} ROOR$

$2RO_2^{\cdot} \xrightarrow{k_8} ROOR + O_2$

Variația concentrației hidrocarburii ([RH]) și hidroperoxidului ([ROOH]) în cele trei perioade ale reacției este ilustrată în figura 7.16.

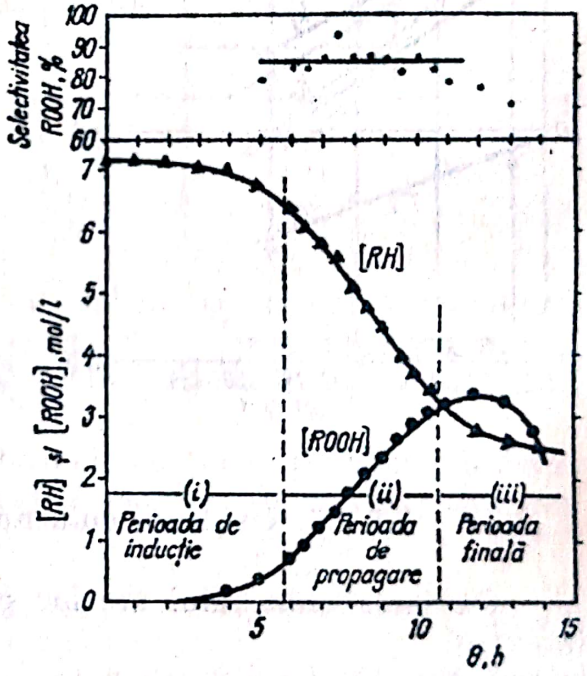


Fig. 7.16. Variația concentrației cumenului și, respectiv, a hidroperoxidului de cumen în procesul de oxidare a cumenului în reactor discontinuu.

Ecuațiile de viteză propuse de Hattori și colaboratorii [88] au forma :

$$-r_{RH} = k[RH][ROOH]^{0,5} + 2fk_1'[ROOH] \quad (7.27)$$

$$r_{ROOH} = k]RH][ROOH]^{0,5} - k_1'[ROOH] \quad (7.28)$$

în care : k reprezintă constanta de viteză globală ;

f—raportul dintre cantitatea de peroxid descompus care reacționează cu hidrocarbura și cantitatea totală de hidroperoxid de cumen (estimat la valoarea de 0,4, indiferent de temperatură) ;

k_1'—constanta vitezei reacției globale de descompunere a hidroperoxidului ($k_1 = k_1' \cdot f$) ;

Variația constantei k_1' cu temperatura este descrisă de relația :

$$k_1' = 1{,}57 \cdot 10^{14} \exp(-24\,800/RT) \tag{7.29}$$

iar a constantei globale de relaţia :

$$k = \frac{1{,}00 \cdot 10^{7} \exp(-11800/RT) p'_{O_2}}{1 + 7{,}41 \cdot 10^{-6} \exp(9900/RT) p'_{O_2}} \tag{7.30}$$

în care : p'_{O_2} reprezintă presiunea parţială a oxigenului în echilibru cu oxigenul dizolvat în fază lichidă.

Valoarea p'_{O_2} s-a determinat din ecuaţia de consum a oxigenului, r_{O_2}, admiţînd regimul de reacţie lentă, adică reacţia chimică în filmul de lichid de lîngă interfaţă este neglijabilă comparativ cu reacţia din volumul de lichid :

$$-r_{O_2} = \frac{k_l a_s H}{1-\varphi}(p_{O_2} - p'_{O_2}) = r_{ROOH} + k_1'[ROOH] \tag{7.31}$$

unde : p_{O_2} reprezintă presiunea parţială a oxigenului în fază gazoasă, at ;

a_s—aria interfacială, m^{-1} ;

k_l—coeficientul de transfer de masă în fază lichidă, l/h ;

H—constanta lui Henry, mol/l. at ;

φ—reţinerea de lichid.

Modul de estimare a mărimilor din relaţia (7.31) este descris în lucrarea [88].

Reprezentarea variaţiei lui k funcţie de p_{O_2} este prezentată în figura 7.17.

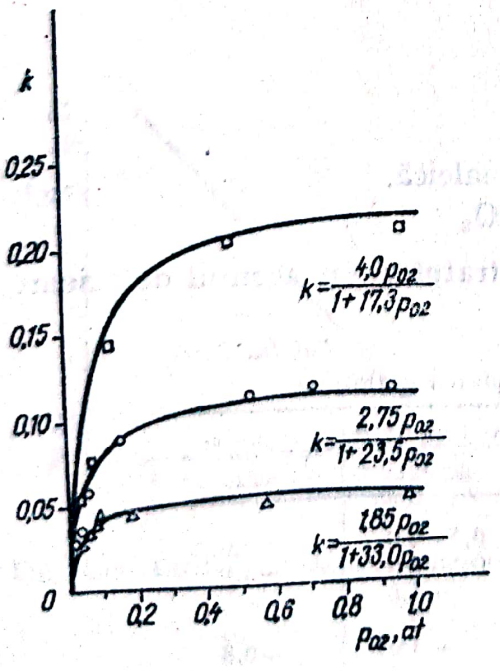


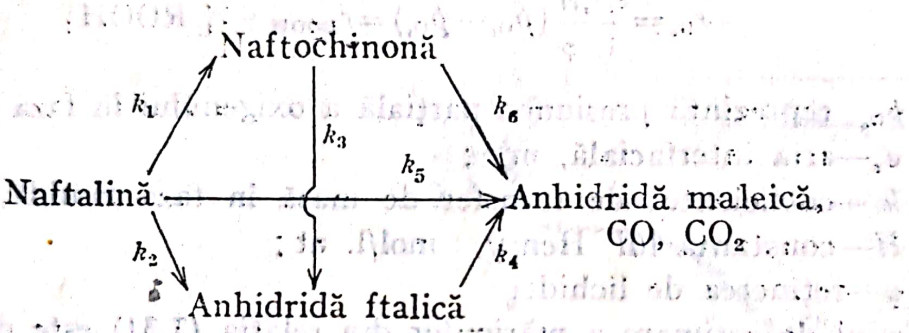
Fig. 7.17. Variaţia constantei globale de viteză cu p_{O_2} pentru diferite temperaturi : △—110°C ; ○—120°C ; □—130°C ; [ROH]=2 mol/l.

7.5.1.6. Oxidarea etilbenzenului

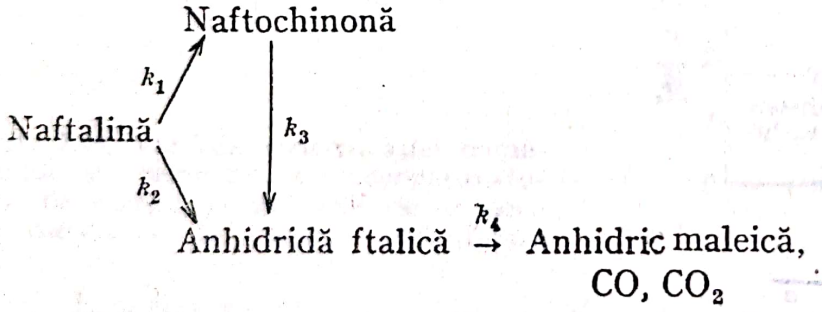
Oxidarea etilbenzenului la acetofenonă, cu oxigen din aer, în prezența sărurilor solubile de cobalt și mangan, la presiune atmosferică, urmează o cinetică de ordinul doi față de etilbenzen [27]. Valorile constantelor de viteză sînt:
— în prezența naftenatului de cobalt: $k=4{,}4\cdot10^{-6}$ l/mol.s;
— în prezența naftenatului de mangan: $k=2{,}7\cdot10^{-6}$ l/mol.s.

7.5.1.7. Oxidarea naftalinei

Oxidarea catalitică a naftalinei în fază de vapori conduce la anhidridă ftalică, alături de mici cantități de produși secundari: naftochinonă, anhidridă maleică, oxid și bioxid de carbon:



În funcție de condițiile de proces reacțiile secundare pot fi minimalizate și, în consecință, schema cinetică simplificată. Astfel, DeMaria și colaboratorii [75] abordează un studiu cinetic pe baza schemei:



Ordinele acestor reacții, în raport cu substratul și cu agentul de oxidare, sînt prezentate în tabelul 7.27.

Tabelul 7.27.

Ordine de reacție pentru oxidarea naftalinei

Reacția	Ordinul de reacție, față de:	
	Substrat	Oxigen
Naftalină → Naftochinonă	0,5—1,0	~1,0
Naftalină → Anhidridă ftalică	0,5—1,0	~1,0
Naftochinonă → Anhidridă ftalică	~1,0	—
Anh. ftalică → Anhidridă maleică, CO, CO_2	~1,0	~0,8

În funcție de concentrațiile oxigenului și naftalinei și de valorile constantelor de viteză, ordinele de reacție variază între 0 și 1,0, fapt confirmat și de alți autori [74]. Ross și Calderbank au stabilit că cinetica oxidării naftalinei poate fi descrisă satisfăcător de ecuația de tip Mars-Krevelen, de forma :

$$r_N = \frac{k_a C_{O_2} k_N C_N}{k_a C_{O_2} + \beta k_N C_N} \qquad (7.32)$$

în care : k_a reprezintă constanta vitezei de oxidare a catalizatorului ;
k_N—constanta vitezei de reducere a catalizatorului prin reacția cu naftalina ;
C_{O_2}, C_N—concentrațiile oxigenului, și, respectiv, naftalinei ;
β—factorul stoechiometric, adică numărul de moli de oxigen necesari per mol naftalină reacționată.

În tabelul 7.28. sînt prezentate valorile β și k_a pentru diferite temperaturi, precum și valorile selectivității în anhidridă ftalică.

Figura 7.18 prezintă variația lui k_a cu temperatura.

Tabelul 7.28.

Valorile β și k_a la diferite temperaturi de oxidare a naftalinei

Temperatura, °C	Moli anhidridă talică % / Moli naftalină reacționată	β	k_a, l/g·h
331	59,6	7,5	0,38
353	79,4	6,0	1,26
380	64,1	7,2	4,5
422	51,9	8,1	13,0

Pentru k_a s-au stabilit valorile energiei de activare și logaritmului factorului preexponențial de 40,4 kcal/mol și, respectiv, 32,53 [74].

Cu creșterea concentrației naftalinei, la temperatura de 380°C, se remarcă o tendință de apropiere de zero a ordinului reacției globale (fig. 7.19).

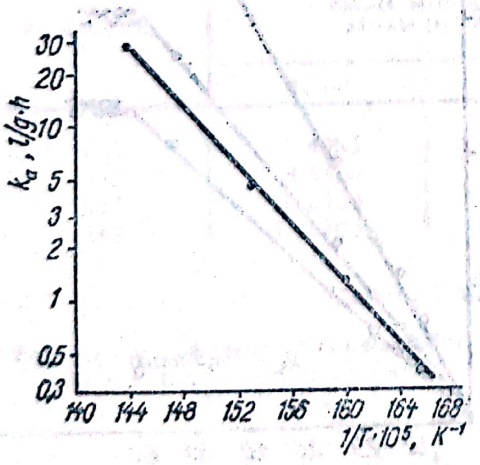


Fig. 7.18. Curba Arrhenius k_a—1/T.

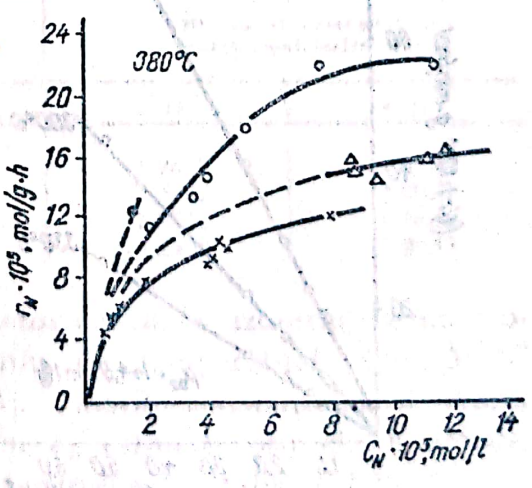


Fig. 7.19. Viteza de consum a naftalinei funcție de concentrație : $C_0 \cdot 10^5$ mol/l : x=180—240 ; △=270—310 ; ○=400—500 ; ●=1500.

Rezultatele de mai sus au fost obținute pe un catalizator industrial de vanadiu (3,5% V_2O_5, 1,5% SnO_2 pe alumină topită), într-un reactor continuu cu agitare.

7.5.1.8. Oxidarea antracenului

Oxidarea antracenului în fază de vapori a constituit obiectul mai multor studii cinetice [38, 39, 76, 109, 110]. Produsul principal al reacției este antrachinona, oxidarea antracenului la bioxid de carbon fiind minimalizată prin alegerea adecvată a catalizatorului și condițiilor de proces.

Cinetica oxidării antracenului în fază de vapori, pe catalizator pentaoxid de vanadiu, în prezența sulfatului de potasiu ca promotor, este descrisă de o ecuație de forma [110]:

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{k_1 p_A} + \frac{1}{k_2 p_{O_2}} \qquad (7.33)$$

în care: k_1 reprezintă constanta de viteză la reducerea catalizatorului, mol/g·min·mmHg

k_2—constanta vitezei de oxidare a catalizatorului, mol/g·min·mmHg.

p_A, p_{O_2}—presiunile parțiale ale antracenului și, respectiv, oxigenului, mmHg.

Viteza de oxidare a antracenului, determinată în funcție de presiunile parțiale a leantracenului și oxigenului, la diferite temperaturi este prezentată în figura 7.20, *a* și *b*, iar curbele Arrhenius pentru k_1 și k_2 în figura 7.21.

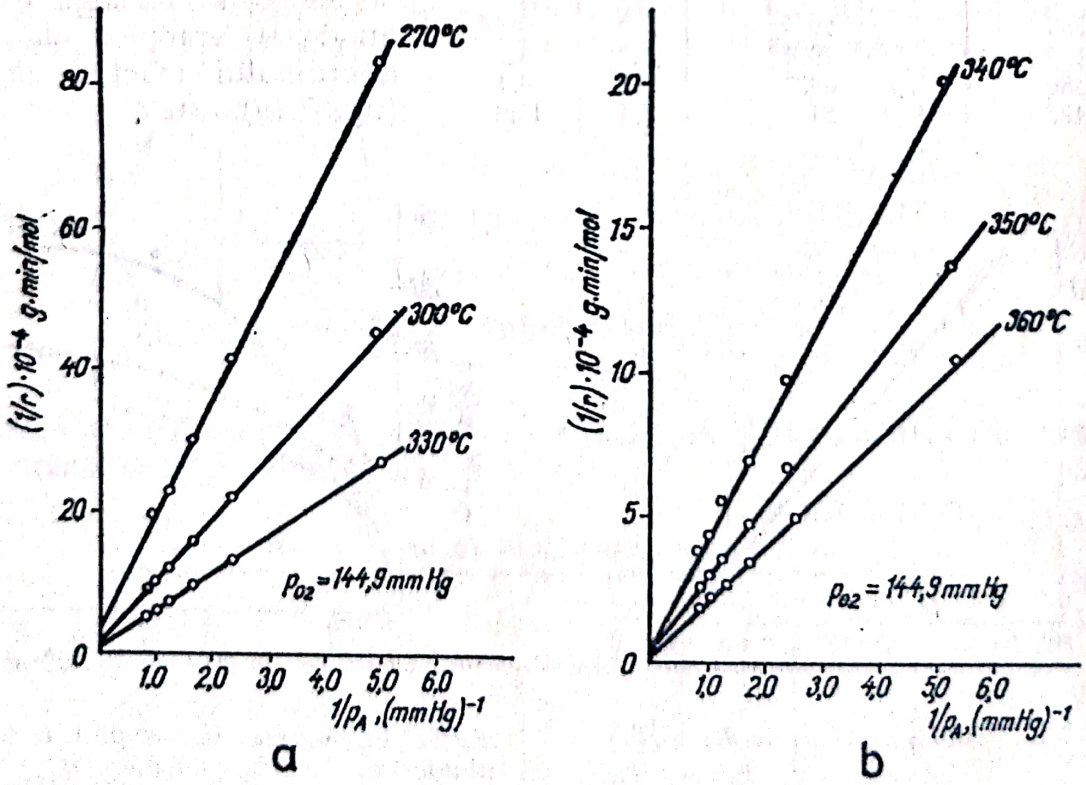


Fig. 7.20. Efectul presiunii parțiale a antracenului asupra vitezei reacției de oxidare.

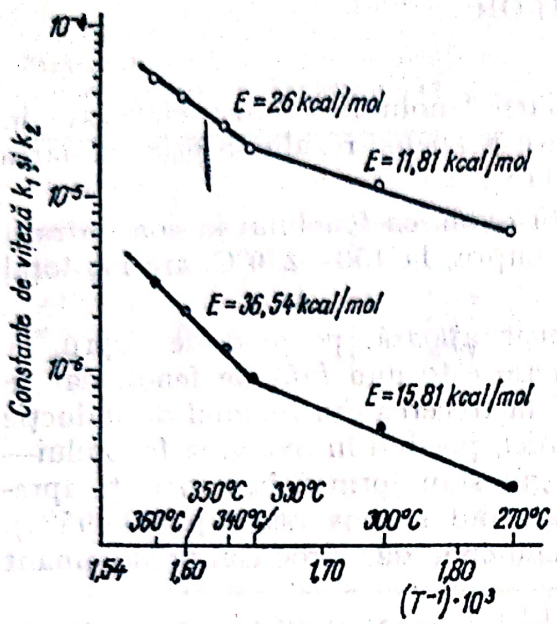


Fig. 7.21. Reprezentarea Arrhenius pentru constantele k_1 și k_2 la oxidarea antracenului: o—o k_1 funcție de T^{-1}; ●—● k_2 funcție de T^{-1}.

Variația bruscă a valorilor energiei de activare a reacției, evidențiată în figura 7.21, semnalată și de alți cercetători [111] se poate explica fie printr-o variație a coeficienților de transfer de masă, fie printr-o modificare a structurii catalizatorului.

Ecuația (7.33) s-a dovedit a corespunde cel mai bine, din 15 modele testate, cineticii de oxidare a antracenului pe molibdat de cobalt, într-un reactor continuu izoterm, pe un domeniu de temperatură 280—340°C [39]. Valorile constantelor de viteză k_1 și k_2, estimate prin două metode, sînt cuprinse în tabelul 7.29.

Tabelul 7.29.

Valorile constantelor de viteză k_1 și k_2 pentru oxidarea antracenului pe molibdat de cobalt

Temperatura, °C	Metoda celor mai mici pătrate liniarizate		Metoda celor mai mici pătrate neliniarizate	
	$k_1 \cdot 10^5$	$k_2 \cdot 10^7$	$k_1 \cdot 10^5$	$k_2 \cdot 10^7$
280	2,4981	1,3310	1,9616	1,6495
300	4,5450	2,5990	4,5162	2,6072
320	8,2100	4,9120	7,8762	4,7652
340	13,8200	8,2290	14,2108	7,9557

Tabelul 7.30.

Parametrii Arrhenius ai constantelor din ecuația vitezei de oxidare a antracenului

	k_1	k_2
E_a, kcal/mol	18,01	19,20
A, mol/g.min. mmHg	$2{,}465 \cdot 10^3$	4,0119

Parametrii Arrhenius pentru cele două constante sînt prezentați în tabelul 7.30.

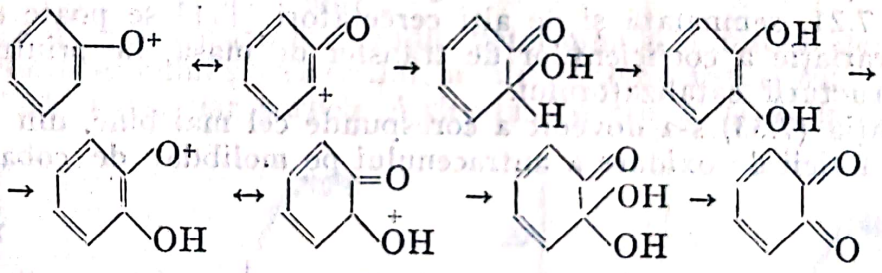
7.5.2. OXIDAREA FENOLILOR

Majoritatea studiilor asupra oxidării fenolului au fost elaborate în vederea stabilirii condițiilor de purificare a apelor reziduale prin oxidarea destructivă a fenolului [47, 87, 112, 113].

Walsh și Katzer [47] au stabilit că oxidarea fenolului în concentrații mici, în amestecuri apă-aer, pe oxid de cupru, la 150—270°C, are loc total la bioxid de carbon și apă.

Studiul oxidării fenolului, în soluție apoasă, pe oxid de cupru, la 80—130°C, a indicat că ordinul de reacție este unu față de fenol, dar se schimbă, față de oxigen, de la 1,0 la 0,5 la trecerea din regimul de inducție la cel staționar [87]. Intermediarii organici, posibili în oxidarea fenolului—catehină, hidrochinonă, acizi organici—nu s-au format în cantități apreciabile în condițiile de lucru, pe întreg domeniul de conversie (0 pînă la 95%). S-au identificat, în schimb, *o*- și *p*-benzochinonă, dar produsul predominant a fost bioxidul de carbon.

Pentru oxidarea fenolilor cu hexacianoferat [$K_3Fe(CN)_6$], în mediu de alcool etilic și în prezență de NaOH, s-a propus următorul mecanism [43]:



S-a stabilit următoarea ordine de reactivitate:
p-crezol > *o*-crezol > *m*-crezol > fenol > *p*-clorfenol > *p*-iodfenol > *p*-bromfenol > *o*-clorfenol > *m*-nitrofenol > *p*-nitrofenol.
Aceasta indică faptul că grupările electronodonoare din substrat favorizează reacția, în timp ce grupările electronoacceptoare o încetinesc.

Reacția de oxidare a fenolilor urmează o cinetică de ordinul unu atît în raport cu substratul, cît și cu hexacianoferatul.

Tabelul 7.31.

Constantele de viteză pentru oxidarea unor fenoli cu hexacianoferat (solvent: soluție apoasă de etanol 20%, [NaOH] = 0,025 M, $[K_3(Fe(CN)_6] = 2,5 \cdot 10^{-3}$ M; $t = 35°C$)

Substratul	k, l·mol^{-1}·min^{-1}	Substratul	k, l·mol^{-1}·min^{-1}
Fenol	0,63		
p-Crezol	132,00	*o*-Clorfenol	0,019
m-Crezol	56,84	*p*-Bromfenol	0,027
o-Crezol	66,75	*p*-Iodfenol	0,046
p-Clorfenol	0,072	*p*-Nitrofenol	0,005
		m-Nitrofenol	0,007

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 7.32.

Parametrii Arrhenius pentru oxidarea unor fenoli cu hexacianoferat

Substratul	E_a, kcal/mol	log A
Fenol	11,44	6,14
p-Crezol	14,09	9,65
m-Crezol	12,17	8,61
o-Crezol	13,09	9,24

Constantele de viteză pentru oxidarea diferiților fenoli cu hexacianoferat sînt prezentate în tabelul 7.31, iar parametrii Arrhenius în tabelul 7.32.

Oxidarea fenolului și *o*-crezolului, catalizată de Ag^+, cu peroxidisulfat urmează o cinetică de ordinul unu [44, 114, 115].

Constantele de viteză și parametrii Arrhenius pentru o serie de fenoli sînt prezentate în tabelul 7.33 [44].

Tabelul 7.33.

Constantele de viteză și parametrii Arrhenius pentru diferiți fenoli ($[S_2O_8^{2-}]=6{,}25\cdot10^{-3}$M; [Fenol]$=2{,}5\cdot10^{-3}$M; [$AgNO_3$]$=5{,}0\cdot10^{-4}$M; [Acetonă]$=25\%$, $t=30°C$

Fenolul	$k\cdot10^3$, min^{-1}	E_a, kcal/mol	$A\cdot10^{-8}$
H	6,12	17,74	7,04
o-CH_3	5,86	18,06	10,99
m-CH_3	5,40	17,59	3,79
p-CH_3	5,12	18,49	15,29
o-OH	17,53	14,02	0,103
m-OH	9,25	15,70	0,349
p-OH	8,25	16,79	0,494
o-Cl	5,48	18,13	12,16
m-Cl	4,86	18,50	20,46
p-Cl	5,21	18,23	14,77
m-NO_2	3,84	18,25	10,24
p-NO_2	2,61	19,03	25,9

7.5.3. OXIDAREA AMINELOR AROMATICE

Oxidarea aminelor aromatice conduce fie la chinone, fie la produși de condensare. De exemplu, prin oxidarea anilinei cu bicromat de sodiu sau potasiu, în soluție acidă, la temperatură scăzută, se obține chinona. Același produs rezultă prin oxidarea anilinei cu amestec MnO_2—H_2SO_4 [2]. În alte reacții de oxidare se formează produși de condensare (vezi tabelul 7.1).

Mecanismul propus pentru oxidarea aminelor aromatice cu hexacianoferat este următorul [116]:

$$Ar—NH_2 + [Fe(CN)_6]^{3-} \xrightarrow{\text{lent}} Ar—NH_2^{+\cdot} + [Fe(CN)]^{4-}$$

$$Ar—NH_2^{+\cdot} \xrightarrow{\text{repede}} Ar—NH\cdot + H^+$$

$$2Ar—NH\cdot \xrightarrow{\text{repede}} Ar—NH—NH—Ar$$

$$Ar—NH—NH—Ar \xrightarrow{\text{repede}} Ar—N=N—Ar$$

Studiul cinetic al oxidării unei serii de amine aromatice cu hexacianoferat a evidențiat faptul că reacțiile sînt de ordinul unu, atît față de substrat cît și față de oxidant, adică de ordin global 2 (tabelul 7.34).

Tabelul 7.34.

Constantele de viteză de ordinul doi pentru oxidarea unor amine aromatice cu hexacianoferat (temperatura 30°C, solvent—soluție apoasă de etanol 20%; [NaOH] = 0,025 M, $[K_3Fe(CN)_6] = 2{,}5 \cdot 10^{-3}$M

Substratul	k, l·mol^{-1}·min^{-1}	Substratul	k, l·mol^{-1}·min^{-1}
Anilină	0,92	*p*-Iodanilină	0,31
p-Toluidină	14,36	*p*-Cloranilină	0,16
o-Toluidină	2,22	*m*-Cloranilină	0,08
m-Toluidină	1,45	*p*-Nitroanilină	0,016
p-Cloranilină	0,50	*m*-Nitroanilină	0,019
p-Bromanilină	0,24		

Aminele s-au situat în următoarea ordine de reactivitate: *p*-toluidină > *o*-toluidină > *m*-toluidină > anilină > *p*-cloranilină > *p*-iodanilină > *p*-bromanilină > *o*-cloranilină > *m*-cloranilină > *m*-nitroanilină > *p*-nitroanilină.

Ca și în cazul oxidării fenolilor cu hexacianoferat, grupările electronodonoare favorizează reacția.

Oxidarea aminelor cu hexacianoferat poate avea loc atît în mediu neutru, cît și în mediu alcalin, dar constanta de viteză parțială în raport cu amina este mult mai mică în mediu neutru. De exemplu, în cazul anilinei constanta de viteză de ordinul unu este de 60 ori mai mică în mediu neutru. *p*H-ul optim pentru această oxidare are valoarea 12.

7.6. TEHNOLOGII DE OXIDARE

7.6.1. OXIDAREA BENZENULUI

7.6.1.1. Obținerea anhidridei maleice

Anhidrida maleică, produs cu multiple utilizări în industria organică, se poate obține industrial prin oxidarea benzenului sau a hidrocarburilor C_4.

Există mai multe variante tehnologice de fabricare a anhidridei maleice prin oxidarea benzenului [117—121].

Reactorul de oxidare este, în general, un reactor multitubular, cu diametrul ţevilor relativ mic. În interiorul ţevilor se găseşte catalizatorul (amestec de oxizi de vanadiu şi molibden cu acid fosforic pe suport de alumină). În spaţiul intertubular circulă agentul termic (lichid stabil la temperaturi înalte : săruri topite sau mercur).

Conform tehnologiei firmei belgiene U.C.B.S.A., oxidarea catalitică a benzenului are loc conform schemei din figura 7.22 [119].

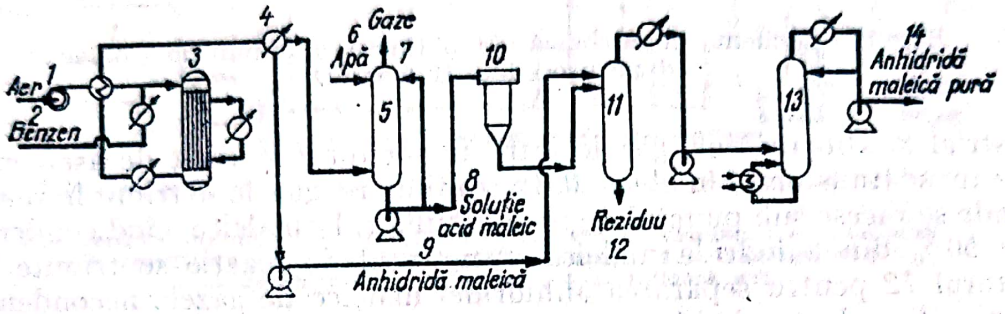


Fig. 7.22. Schema tehnologică de obţinere a anhidridei maleice prin oxidarea benzenului.

Aerul *1*, filtrat şi comprimat, se încălzeşte într-un schimbător de căldură pe seama căldurii gazelor de ieşire şi se amestecă cu vapori de benzen *2*, la o concentraţie sub limitele de explozie. Amestecul de vapori de benzen şi aer, a cărui compoziţie se reglează automat, intră în reactorul *3* care conţine catalizatorul în strat fix. Temperatura în reactor se menţine constantă prin circulaţia sărurilor topite între generatorul de vapori de înaltă presiune şi spaţiul intertubular al reactorului.

La ieşirea din reactor, amestecul gazos se răceşte treptat în schimbă toare de căldură, căldura cedată fiind folosită pentru obţinerea de vapori de apă şi pentru preîncălzirea aerului. Cea mai mare parte din anhidrida maleică (50—60%) se separă în condensatorul *4*, unde masa de reacţie se răceşte pînă la o temperatură sub punctul de rouă al anhidridei maleice, dar peste punctul de rouă al apei. Amestecul gazos trece apoi în coloana de absorbţie *5*, unde se spală cu apă *6*. După spălare, gazele se elimină, *7*, iar pe la partea inferioară se scoate soluţie brută de acid maleic *8*, care se supune evaporării la vid în evaporatorul *10*. Acidul maleic separat se amestecă cu anhidrida maleică brută *9* şi se deshidratează prin încălzirea în reactorul *11*, de construcţie specială. Din reactorul de deshidratare se colectează anhidrida maleică pură pe la partea superioară ; reziduul conţine impurităţi grele *12*. În continuare, anhidrida maleică trece în coloana de rectificare sub vid *13*, de unde se colectează continuu produse de înaltă puritate *14* (randament 88%).

Procedeul Halcon/SD [120] este prezentat în figura 7.23.

Aerul *1* trece prin filtrul *2*, se comprimă în compresorul *3* şi se amestecă cu vaporii de benzen *4* ce vin din evaporatorul *5*. Amestecul intră în reactorul *6* răcit cu baie de săruri. O parte din agentul termic este trimisă în schimbătorul de căldură *7*, unde cedează căldură, cu formare de abur

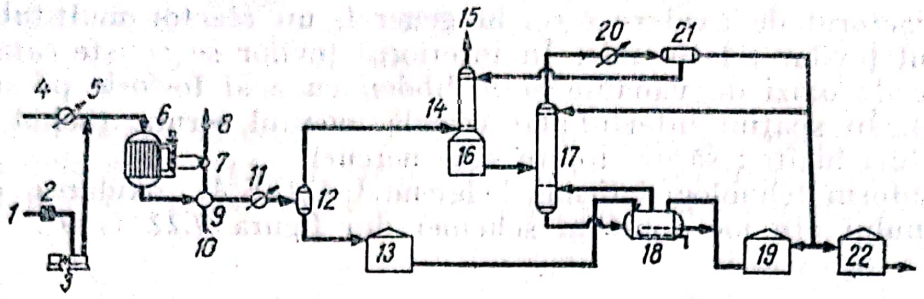


Fig. 7.23. Schema tehnologică de obținere a anhidridei maleice după procedeul Halcon/SD.

industrial *8*. Din reactor, gazele intră în răcitorul *9*, răcit de asemenea cu apă, care se transformă în abur *10*. În continuare, gazele se trimit în reactorul *11* unde se răcesc sub punctul de rouă al anhidridei maleice, cînd condensează peste 50% din anhidrida maleică. Amestecul de reacție se trimite la separatorul *12* pentru separarea anhidridei maleice de gazele necondensabile și, apoi, la colectorul *13*.

Faza gazoasă din separatorul *12* trece la scruberul *14*, stropit cu apă, unde întreaga cantitate de anhidridă maleică antrenată hidrolizează la acid maleic. Abgazele din scruberul *14* se evacuează în atmosferă *15*. Soluția de acid maleic se colectează în colectorul *16*.

Urmează stadiile de deshidratare prin distilare azeotropă și purificare. În blazul *18* se introduce agentul de distilare azeotropă (xilen) din rezervorul *19* și produsul brut topit din *13*. Vaporii care ies pe la partea superioară a coloanei de distilare *17* trec la condensatorul *20*. În coloană se introduce soluția de acid maleic pentru deshidratare, iar topitura de anhidridă maleică brută se scurge în blazul *18*. Apa rezultată la deshidratare se colectează în vasul *21* și se recirculă apoi la scruberul *14*. Xilenul se colectează în rezervorul *19*.

În vederea purificării produsului se coboară presiunea sub cea atmosferică în coloana *17*. Prima fracție, colectată la cifră de reflux mare, se trimite în vasul *13* și se reintroduce în proces. Produsul dorit se colectează la cifră de reflux mică și se trimite în colectorul *22*. Reziduul din blaz se reintroduce în ciclu. La fiecare 2—3 cicluri reziduul se dizolvă în apă și se elimină, iar coloana se spală și se usucă.

7.6.2. OXIDAREA TOLUENULUI

7.6.2.1. Obținerea acidului benzoic

Pentru oxidarea toluenului în fază lichidă catalizatorii cei mai eficienți sînt sărurile de cobalt și mangan. Se folosesc, de asemenea, săruri de cupru cu adaos de săruri de mangan ca promotori.

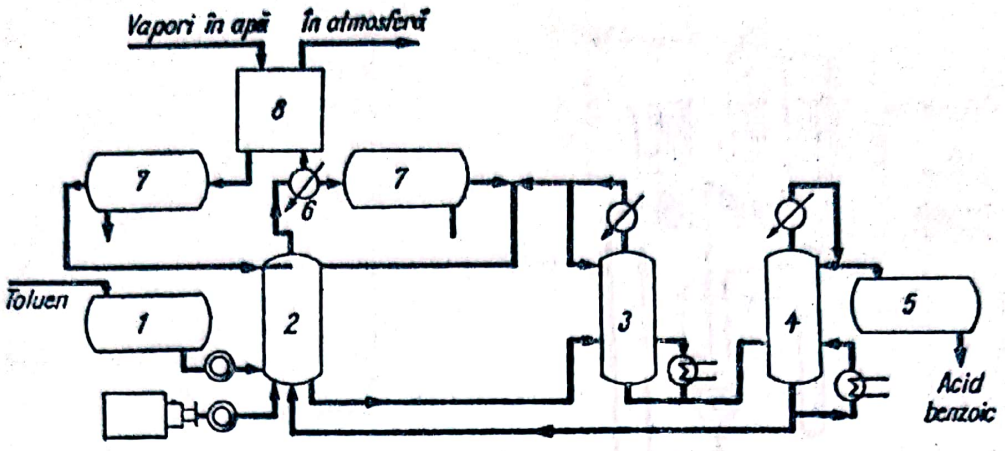


Fig. 7.24. Schema tehnologică a unei instalații de obținere a acidului benzoic :
1 — rezervor toluen ; 2 — reactor ; 3 — coloană de distilare ; 4 — coloană de rectificare ; 5 — vas colector acid benzoic ; 6 — condensator ; 7 — decantor ; 8 — adsorber ; 9 — suflantă aer.

În figura 7.24 este prezentată schema de principiu a unei instalații de obținere a acidului benzoic [122].

Oxidarea catalitică a toluenului cu aer are loc în reactorul *2*, la temperatura de 130—140°C. Din reactor, masa de reacție trece în coloana de distilare *3* unde, pe la partea superioară, distilă toluenul ; alcoolul benzilic și benzaldehida se reintroduc în proces. Produsul brut se trimite la rectificare în coloana *4*, unde distilă acidul benzoic. Reziduul se reintroduce în proces sau se îndepărtează din sistem. La ieșirea din reactor curentul de aer trece prin condensatorul *6*, apoi prin adsorberul *8*, ce conține cărbune activ, unde se separă toluenul antrenat și, final, este evacuat în atmosferă. Din adsorberul *8* lichidul se trimite în decantoarele *7* unde se separă un strat superior de toluen și unul inferior, care conține acid formic și acid acetic. Toluenul se reintroduce la oxidare, iar soluția apoasă se elimină din sistem.

O altă variantă de obținere a acidului benzoic (fig. 7.25) [65] utilizează un reactor de tip „air—lift" (bazat pe principiul pompei Mammut).

În reactor se introduce toluen pur împreună cu catalizatorul (0,1% stearat de cobalt). Aerul sub presiune se introduce pe la partea inferioară. După o perioadă preliminară de încălzire cu abur începe oxidarea. Întrucît reacția este puternic exotermă, este necesară eliminarea eficientă a căldurii de reacție. Reactorul este astfel construit încît să permită evacuarea imediată a căldurii pe principiul schimbătorului de căldură. Țeava centrală servește pentru circulația amestecului cu ajutorul aerului. Distribuția uniformă a aerului pe secțiunea țevilor se realizează prin intermediul unor distribuitoare. Drept agent de răcire se folosește apă, care, la preluarea căldurii de oxidare, se evaporă formînd abur. Acesta condensează în răcitorul *4*, iar condensul sub presiune se reintroduce în reactor, formînd astfel un circuit de răcire. Partea superioară a reactorului servește drept spațiu de liniștire și pentru separarea gazelor de produsul lichid. Toluenul

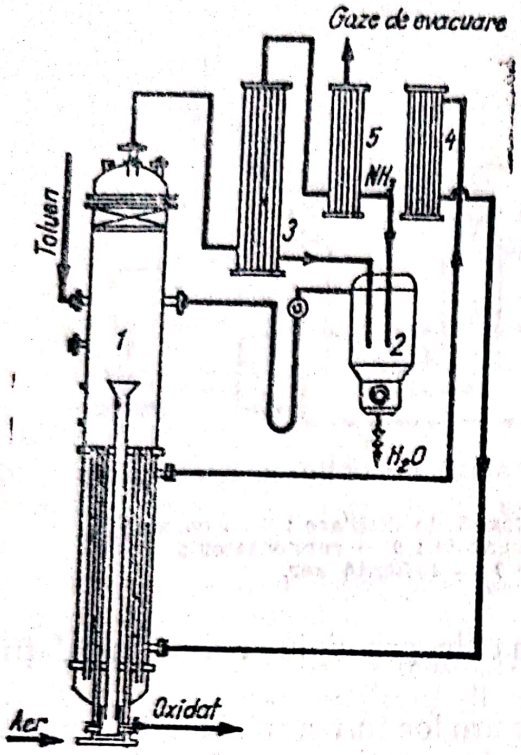


Fig. 7.25. Schema unei instalații de oxidare a toluenului la acid benzoic :
1 — reactor ; *2* — separator ; *3, 4, 5* — condensatoare.

antrenat de gazele de evacuare și apa de reacție condensează în condensatoarele *3* și *5*, separîndu-se de gazele inerte. Condensul de la condensatoarele *3* și *5* se colectează în separatorul *2*, de unde apa separată se elimină, iar toluenul se recirculă.

Reactorul operează la 150—170°C și presiune de 5—8 at, atingîndu-se o conversie de 50—60%, după un timp de reacție de 4—5 ore.

Gazele de evacuare conțin, pe lîngă azot, 1—2% CO și 1—2% CO_2.

În funcție de direcția de utilizare a acidului benzoic, prelucrarea produsului oxidat se poate face prin mai multe metode.

Cea mai simplă și cea mai veche metodă este separarea acidului benzoic sub formă de benzoat de sodiu, prin tratare cu soluție apoasă de NaOH. Dacă se urmărește utilizarea benzoatului de sodiu, la obținerea caprolactamei prin hidrogenare, soluția de benzoat poate fi trimisă la hidrogenare ca atare.

În cazul în care este necesară obținerea acidului benzoic pur, procedeul de purificare implică operații de distilare. Produsul de oxidare brut conține, în afară de acid benzoic, toluen nereacționat și produse secundare și intermediare : benzaldehidă, alcool benzilic, benzoat de benzil, acetat de benzil, mici cantități de hidrocarburi de tip difenilic, rășini și catalizator. Diagrama de echilibru a acestor produse este prezentată în figura 7.26 [123].

Calculele au indicat că pentru eliminarea principalelor impurități din acidul benzoic este necesară o eficacitate a coloanei de 5—9 talere teoretice, la cifre de reflux 0,2—10.

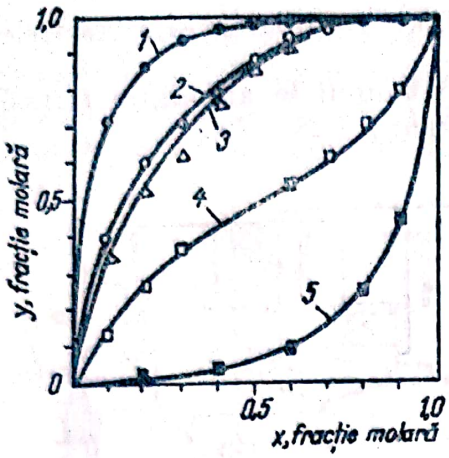


Fig. 7.26. Diagrama de echilibru lichid-vapori pentru sistemul acid benzoic-produse secundare :
1 — benzaldehidă — acid benzoic ; 2 — alcool benzilic — acid benzoic ; 3 — acetat de benzil — acid benzoic ; 4 — difenil — acid benzoic ; 5 — benzoat de benzil — acid benzoic.

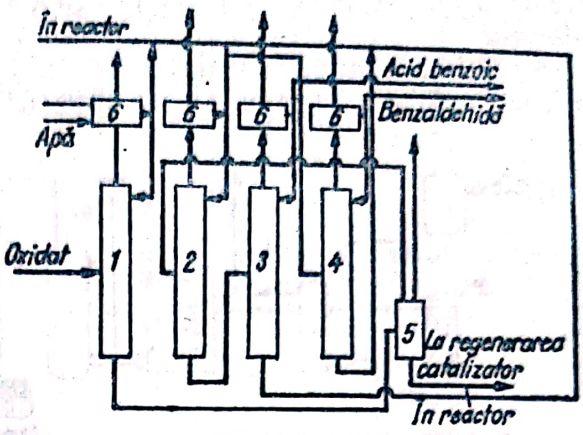


Fig. 7.27. Schema unei instalații de separare a acidului benzoic din produsele de oxidare a toluenului :
1 — 4 — coloane de rectificare ; 5 — evaporator ; 6 — deflegmatoare.

În figura 7.27 este prezentată schema de principiu a unei instalații de separare a acidului benzoic din produsele de oxidare a toluenului.

Oxidatul este alimentat la coloana *1*, care operează la presiunea atmosferică. Pe la vîrful coloanei, la temperatura de 110°C, distilă toluenul. Temperatura în blaz se menține la 180°C. Produsul din blazul coloanei *1* este trecut în evaporatorul *5*. Produsul evaporat aici este trecut ca alimentare la coloana *2*, iar fracția nevolatilă — la regenerarea catalizatorului. Coloana *2* operează la o presiune remanentă de 30—40 mmHg și temperaturi de 150—160°C și 200°C la vîrf, și, respectiv, în blaz. Produsele ușor volatile separate la coloana *2* se retrimit la oxidare sau la coloana *4*. În această coloană, la o presiune remanentă de 40 mmHg se elimină benzaldehida, iar reziduul din blaz se trimite la reoxidare.

Reziduul din blazul coloanei *2* trece la alimentarea coloanei *3* unde, la o presiune remanentă de 20—30 mmHg și temperatură 147—156°C, se elimină acidul benzoic. Reziduul din blazul acestei coloane se trimite, de asemenea, la reoxidare.

7.6.3. OXIDAREA XILENULUI

7.6.3.1. Obținerea anhidridei ftalice

Anhidrida ftalică se poate obține prin oxidarea catalitică cu aer a *o*-xilenului sau naftalinei, în fază gazoasă, în strat fix sau strat fluidizat. Schemele tehnologice sînt în esență aceleași, cu deosebirile în ceea ce pri-

veşte anumite părţi ale instalaţiei, cum ar fi evaporatoarele şi răcitoarele de gaz.

Schema unei instalaţii de oxidare a *o*-xilenului la anhidridă ftalică (procedeul von Heyden) este prezentată în figura 7.28 [124].

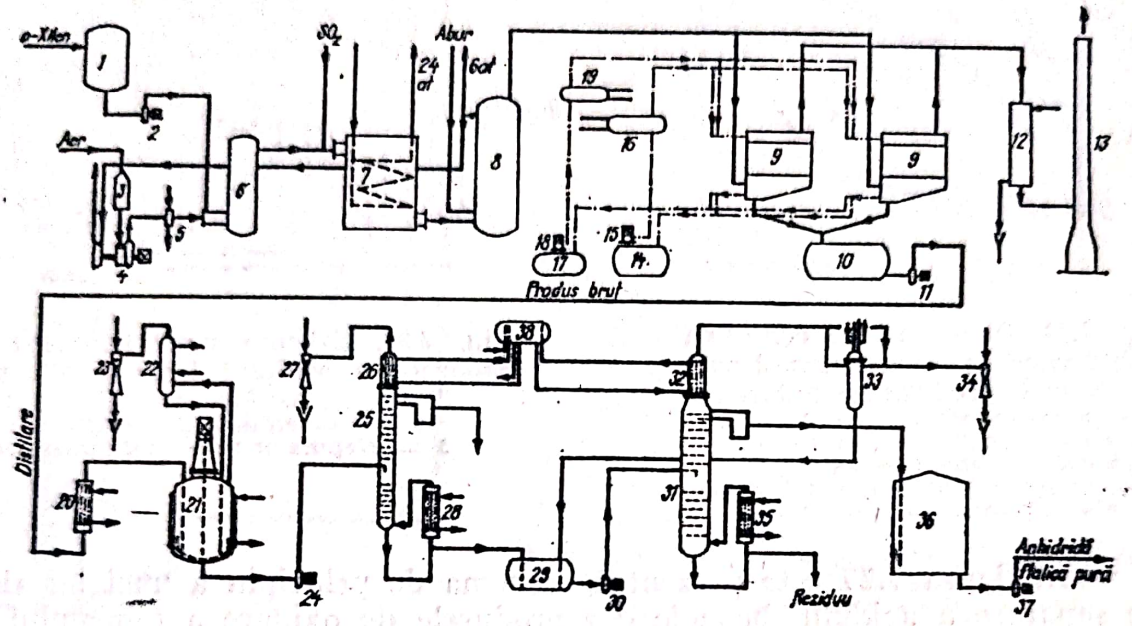


Fig. 7.28. Schema instalaţiei de oxidare a *o*-xilenului la anhidridă ftalică (procedeul von Heyden) :
1 — rezervor *o*-xilen ; *2* — pompă alimentare *o*-xilen ; *3* — filtre de aer ; *4* — compresor ; *5* — preîncălzitor de aer ; *6* — evaporator *o*-xilen ; *7* — reactor oxidare ; *8* — răcitoare pentru gazele de ieşire din reactor ; *9* — condensatoare anhidridă ftalică ; *10* — rezervor anhidridă ftalică brută ; *11* — pompă transport anhidridă ftalică brută ; *12* — scrubet pentru gazele de ieşire ; *13* — coş de tiraj ; *14* — rezervor ulei de răcire ; *15* — pompă de ulei ; *16* — răcitor pentru ulei ; *17* — rezervor ulei de încălzire ; *18* — pompă ulei de încălzire ; *19* — încălzitor ulei ; *20* — preîncălzitor anhidridă ftalică brută ; *21* — vas de pretratare ; *22* condensator ; *23* — injector cu abur ; *24* — pompă încălzită pentru produsul brut pretratat ; *25* — coloană de distilare preliminară ; *26* — condensator ; *27* — injector cu abur ; *28* — fierbător ; *29* — vas intermediar ; *30* — pompă încălzită ; *31* — coloană de distilare ; *32* — condensator ; *33* — desublimator ; *34* — ejector cu abur ; *35* — fierbător ; *36* — rezervor de depozitare anhidridă ftalică pură ; *37* — pompă pentru produs pur ; *38* — gererator de abur.

Din rezervorul *1*, *o*-xilenul este trimis cu pompa *2* la evaporatorul *6*, unde este dispersat în curent de aer. Aerul este filtrat prin filtrul *3* şi comprimat de compresorul *4*, acţionat fie electric, fie de o turbină cu abur care foloseşte aburul obţinut în instalaţie Aerul pentru oxidare este preîncălzit în schimbătorul de căldură *5* pînă la aproximativ 145°C şi intră în evaporatorul *6*. Raportul aer/*o*-xilen în amestecul care părăseşte evaporatorul trebuie să fie în afara limitelor de explozie. La amestecul gazos se adaugă o mică cantitate de SO_2(0,1—0,2%), în scopul menţinerii activităţii catalizatorului.

O condiţie esenţială pentru buna desfăşurare a procesului este distribuţia constantă a amestecului de alimentare în stratul de catalizator. Aceasta asigură prelungirea la maximum a vieţii catalizatorului şi constanţa calităţii şi randamentului în produs.

Reactorul de tip multitubular are catalizator dispus în interiorul ţevilor. În spaţiul intertubular se găseşte un amestec de azotat de potasiu şi azotit de sodiu în stare topită, distribuit uniform pe întreaga secţiune transversală a reactorului cu ajutorul unui agitator (fig. 7.29).

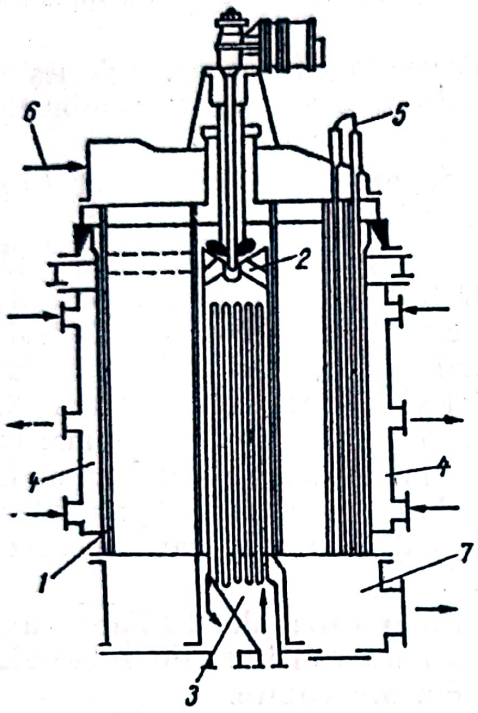


Fig. 7.29. Schema unui reactor de oxidare a *o*-xilenului :
1 — tub de reacţie ; *2* — agitator pentru sărurile topite ; *3* — evaporator ; *4* — răcire manta ; *5* — termocuplu ; *6* — alimentare ; *7* — evacuare.

Coloana de reacţie este alimentată prin intermediul unui evaporator aflat în centrul reactoru'ui şi imersat în baia de săruri. Evaporatorul este alimentat cu condens şi produce abur de 40 at. Prezenţa băii de săruri şi a sistemului de evaporare descris permite menţinerea constantă a temperaturii băii şi, implicit, a temperaturii optime de operare a catalizatorului. Pentru oxidarea *o*-xilenului, temperatura în reactor se menţine la 350—360°C. În cazul în care materia primă o constituie naftalina, se lucrează la 385-395°C.

Amestecul de *o*-xilen şi aer intră în reactor pe la partea superioară. Gazele fierbinţi părăsesc reactorul pe la partea inferioară şi intră în răcitorul de gaz *8*, unde se răcesc la aproximativ 170°C, producînd abur saturat de 6 at. Acest abur este utilizat pentru preîncălzirea aerului şi acţionarea turbinei compresorului.

Condensatoarele de anhidridă ftalică *9*, multitubulare, lucrează alternativ pe sistemul încălzire-răcire şi primesc anhidridă ftalică conform unui program stabilit. Astfel, în primul aparat, răcit cu ulei la 50—60°C, are loc sublimarea anhidridei ftalice din amestecul gazos. Cînd acesta s-a încărcat, se încălzeşte cu ulei fierbinte din rezervorul *17*, pînă cînd temperatura peretelui atinge 170—180°C, iar anhidrida ftalică brută topită se colectează în rezervorul *10*. În acelaşi timp are loc sublimarea anhidridei ftalice în celălalt condensator (căldura de topire a anhidridei ftalice= =37 kcal/kg, iar cea de sublimare=125 kcal/kg [125]). Uleiul de răcire

este luat din rezervorul *14* cu pompa *15* și intră în schimbătorul de căldură *16*, răcit cu apă sau aer, și apoi la condensatoarele *9*. Uleiul de încălzire este circulat de pompa *18* prin schimbătorul de căldură *19*, încălzit cu abur de înaltă presiune de la convertizor.

Gazele de ieșire de la secția de condensare sînt spălate în scruberul *12* pentru a elimina substanțele organice reziduale și apoi evacuate în atmosferă prin coșul de tiraj *13*.

Din considerente de poluare, este indicată spălarea gazelor de ieșire cu apă sau soluție alcalină, în una sau mai multe trepte, sau chiar combustia lor într-o unitate termică sau catalitică.

Anhidrida ftalică brută, lichidă, este depozitată în rezervorul *10* și trimisă apoi cu pompa *11* la secția de distilare.

Anhidrida ftalică brută este încălzită la aproximativ 200°C în preîncălzitorul *20* și apoi trimisă la vasul de pretratare *21*, unde temperatura se ridică la 250—280°C. Aici acidul ftalic este transformat în anhidridă ftalică. Impuritățile cu punct de fierbere mai scăzut, cum ar fi anhidrida maleică și acidul benzoic, se evaporă parțial și ies prin condensatorul *22* și injectorul cu abur *23*. Produsele secundare cu punct de fierbere mai ridicat, naftochinonele de exemplu, formează rășini sau se descompun în timpul pretratării termice. Anhidrida ftalică brută este trecută prin intermediul pompei încălzite *24* la coloana de predistilare *25*, care operează sub vidul produs cu ajutorul injectorului *27*.

Prin condensatorul *26* se elimină continuu capul de distilare, care conține anhidridă maleică, acid benzoic și o mică cantitate de anhidridă ftalică și reprezintă circa 0,5% în greutate din alimentare.

Produsul brut din blazul coloanei de predistilare este descărcat continuu și trecut la vasul intermediar *29*. Prin intermediul pompei încălzite *30* se trimite produsul brut la coloana de distilare *31* care este prevăzută cu evaporator cu circulație forțată *35*. Anhidrida ftalică pură condensează în condensatorul *32* și trece în rezervorul *36*. Din blazul coloanei *31*, 0,3—0,5% în greutate din alimentare este descărcat continuu ca reziduu și ars într-o unitate separată. Coloana este menținută sub vid prin intermediul ejectorului *34*. Pentru a evita pierderile de produse, se conectează un vas intermediar *33*, care este periodic curățat prin topirea anhidridei depuse, care trece înapoi la vasul intermediar *29*.

Anhidrida ftalică pură este depozitată ca lichid în vasul *36* și transportată cu pompa *37* la o instalație de solzificare și ambalare sau se transportă în stare topită.

Condensatoarele *26* și *32* sînt conectate cu generatorul de abur *38* care produce abur de 2,5 at ce poate fi utilizat după necesități, de exemplu la preîncălzirea aerului. Preîncălzitorul *20*, vasul de pretratare *21* și evaporatoarele sînt încălzite cu un agent termic încălzit într-o unitate separată.

Anhidrida ftalică se obține și prin oxidarea *o*-xilenului în fază lichidă (procedeul Progil) [125]. *o*-Xilenul este oxidat cu aer în fază lichidă, sub

Scanned with OKEN Scanner

presiune, în cîteva reactoare în cascadă. Precipitarea se face prin cristalizare continuă și distilare. Amestecul de acid ftalic și anhidridă ftalică este hidrolizat la acid ftalic, după ieșirea din reactor. Acidul ftalic separat din apele mume este deshidratat la anhidridă și apoi purificat prin distilare.

7.6.3.2. Obținerea acidului tereftalic

Acidul tereftalic se obține prin oxidarea în fază lichidă a *p*-xilenului, în diferite variante tehnologice.

Procedeul Amoco constă în oxidarea *p*-xilenului în soluție de acid acetic, în prezența sărurilor de cobalt și mangan drept catalizator și a compușilor de brom drept promotori. Produsul brut conține ca principală impuritate 4-carboxi-benzaldehidă care se elimină prin dizolvarea masei obținute în apă, la presiune și temperatură ridicată, și hidrogenarea la acid *p*-toluic pe catalizator de paladiu.

Procedeul Toray folosește paraldehida ca promotor.

Firma Lummus produce acid tereftalic prin amonoliza oxidativă a *p*-xilenului, urmată de hidroliza dinitrilului obținut.

Procedeul Mobil utilizează acetatul de cobalt drept catalizator și metiletilcetona ca promotor. Procedeul cuprinde șase etape [126]:

— oxidarea catalitică cu oxigen în mediu de solvent (acid acetic);
— separarea cristalelor de acid tereftalic brut din soluție;
— eliminarea unei părți din impurități din acidul tereftalic brut prin dizolvare în solvent pur;
— separarea acidului tereftalic tehnic din solvent și uscarea acestuia;
— separarea componentelor soluției din reactor (xilen nereacționat, solvent, produse secundare și intermediare);
— purificarea acidului tereftalic prin sublimare directă din fază de vapori și recristalizare ulterioară.

În figura 7.30 este prezentată schema instalației de obținere a acidului tereftalic brut.

Reactoarele de oxidare sînt așezate în paralel și operează independent. În reactoare se introduce amestecul de alimentare și xilen de recirculare, care conține în esență toate produsele intermediare de oxidare de la ieșirea din reactor, promotor (metiletilcetonă) și mici cantități de catalizator. În timpul procesului, metiletilcetona se transformă în acid acetic (75%), CO și CO_2. Procesul de oxidare are loc în fază lichidă, la temperatură și presiune moderată, sub agitare, oxigenul fiind admis cu o viteză strict controlată.

Eliminarea căldurii de reacție se realizează prin circulația masei de reacție în schimbătoare de căldură exterioare.

Efluentul care părăsește reactorul și conține acid tereftalic solid, produse gazoase și produse secundare, este trimis la separatoarele individuale, unde se elimină produsele gazoase, în special CO_2. Pasta de acid tereftalic de la toate separatoarele se colectează într-un vas colector, prevăzut cu schimbător de căldură pentru răcirea efluentului și separarea gazelor necondensabile neseparate în separatorul de gaz.

Scanned with OKEN Scanner

este luat din rezervorul *14* cu pompa *15* și intră în schimbătorul de căldură *16*, răcit cu apă sau aer, și apoi la condensatoarele *9*. Uleiul de încălzire este circulat de pompa *18* prin schimbătorul de căldură *19*, încălzit cu abur de înaltă presiune de la convertizor.

Gazele de ieșire de la secția de condensare sînt spălate în scruberul *12* pentru a elimina substanțele organice reziduale și apoi evacuate în atmosferă prin coșul de tiraj *13*.

Din considerente de poluare, este indicată spălarea gazelor de ieșire cu apă sau soluție alcalină, în una sau mai multe trepte, sau chiar combustia lor într-o unitate termică sau catalitică.

Anhidrida ftalică brută, lichidă, este depozitată în rezervorul *10* și trimisă apoi cu pompa *11* la secția de distilare.

Anhidrida ftalică brută este încălzită la aproximativ 200°C în preîncălzitorul *20* și apoi trimisă la vasul de pretratare *21*, unde temperatura se ridică la 250—280°C. Aici acidul ftalic este transformat în anhidridă ftalică. Impuritățile cu punct de fierbere mai scăzut, cum ar fi anhidrida maleică și acidul benzoic, se evaporă parțial și ies prin condensatorul *22* și injectorul cu abur *23*. Produsele secundare cu punct de fierbere mai ridicat, naftochinonele de exemplu, formează rășini sau se descompun în timpul pretratării termice. Anhidrida ftalică brută este trecută prin intermediul pompei încălzite *24* la coloana de predistilare *25*, care operează sub vidul produs cu ajutorul injectorului *27*.

Prin condensatorul *26* se elimină continuu capul de distilare, care conține anhidridă maleică, acid benzoic și o mică cantitate de anhidridă ftalică și reprezintă circa 0,5% în greutate din alimentare.

Produsul brut din blazul coloanei de predistilare este descărcat continuu și trecut la vasul intermediar *29*. Prin intermediul pompei încălzite *30* se trimite produsul brut la coloana de distilare *31* care este prevăzută cu evaporator cu circulație forțată *35*. Anhidrida ftalică pură condensează în condensatorul *32* și trece în rezervorul *36*. Din blazul coloanei *31*, 0,3—0,5% în greutate din alimentare este descărcat continuu ca reziduu și ars într-o unitate separată. Coloana este menținută sub vid prin intermediul ejectorului *34*. Pentru a evita pierderile de produse, se conectează un vas intermediar *33*, care este periodic curățat prin topirea anhidridei depuse, care trece înapoi la vasul intermediar *29*.

Anhidrida ftalică pură este depozitată ca lichid în vasul *36* și transportată cu pompa *37* la o instalație de solzificare și ambalare sau se transportă în stare topită.

Condensatoarele *26* și *32* sînt conectate cu generatorul de abur *38* care produce abur de 2,5 at ce poate fi utilizat după necesități, de exemplu la preîncălzirea aerului. Preîncălzitorul *20*, vasul de pretratare *21* și evaporatoarele sînt încălzite cu un agent termic încălzit într-o unitate separată.

Anhidrida ftalică se obține și prin oxidarea *o*-xilenului în fază lichidă (procedeul Progil) [125]. *o*-Xilenul este oxidat cu aer în fază lichidă, sub

presiune, în cîteva reactoare în cascadă. Precipitarea se face prin cristalizare continuă și distilare. Amestecul de acid ftalic și anhidridă ftalică este hidrolizat la acid ftalic, după ieșirea din reactor. Acidul ftalic separat din apele mume este deshidratat la anhidridă și apoi purificat prin distilare.

7.6.3.2. Obținerea acidului tereftalic

Acidul tereftalic se obține prin oxidarea în fază lichidă a *p*-xilenului, în diferite variante tehnologice.

Procedeul Amoco constă în oxidarea *p*-xilenului în soluție de acid acetic, în prezența sărurilor de cobalt și mangan drept catalizator și a compușilor de brom drept promotori. Produsul brut conține ca principală impuritate 4-carboxi-benzaldehidă care se elimină prin dizolvarea masei obținute în apă, la presiune și temperatură ridicată, și hidrogenarea la acid *p*-toluic pe catalizator de paladiu.

Procedeul Toray folosește paraldehida ca promotor.

Firma Lummus produce acid tereftalic prin amonoliza oxidativă a *p*-xilenului, urmată de hidroliza dinitrilului obținut.

Procedeul Mobil utilizează acetatul de cobalt drept catalizator și metiletilcetona ca promotor. Procedeul cuprinde șase etape [126]:

— oxidarea catalitică cu oxigen în mediu de solvent (acid acetic);
— separarea cristalelor de acid tereftalic brut din soluție;
— eliminarea unei părți din impurități din acidul tereftalic brut prin dizolvare în solvent pur;
— separarea acidului tereftalic tehnic din solvent și uscarea acestuia;
— separarea componentelor soluției din reactor (xilen nereacționat, solvent, produse secundare și intermediare);
— purificarea acidului tereftalic prin sublimare directă din fază de vapori și recristalizare ulterioară.

În figura 7.30 este prezentată schema instalației de obținere a acidului tereftalic brut.

Reactoarele de oxidare sînt așezate în paralel și operează independent. În reactoare se introduce amestecul de alimentare și xilen de recirculare, care conține în esență toate produsele intermediare de oxidare de la ieșirea din reactor, promotor (metiletilcetonă) și mici cantități de catalizator. În timpul procesului, metiletilcetona se transformă în acid acetic (75%), CO și CO_2. Procesul de oxidare are loc în fază lichidă, la temperatură și presiune moderată, sub agitare, oxigenul fiind admis cu o viteză strict controlată.

Eliminarea căldurii de reacție se realizează prin circulația masei de reacție în schimbătoare de căldură exterioare.

Efluentul care părăsește reactorul și conține acid tereftalic solid, produse gazoase și produse secundare, este trimis la separatoarele individuale, unde se elimină produsele gazoase, în special CO_2. Pasta de acid tereftalic de la toate separatoarele se colectează într-un vas colector, prevăzut cu schimbător de căldură pentru răcirea efluentului și separarea gazelor necondensabile neseparate în separatorul de gaz.

Scanned with OKEN Scanner

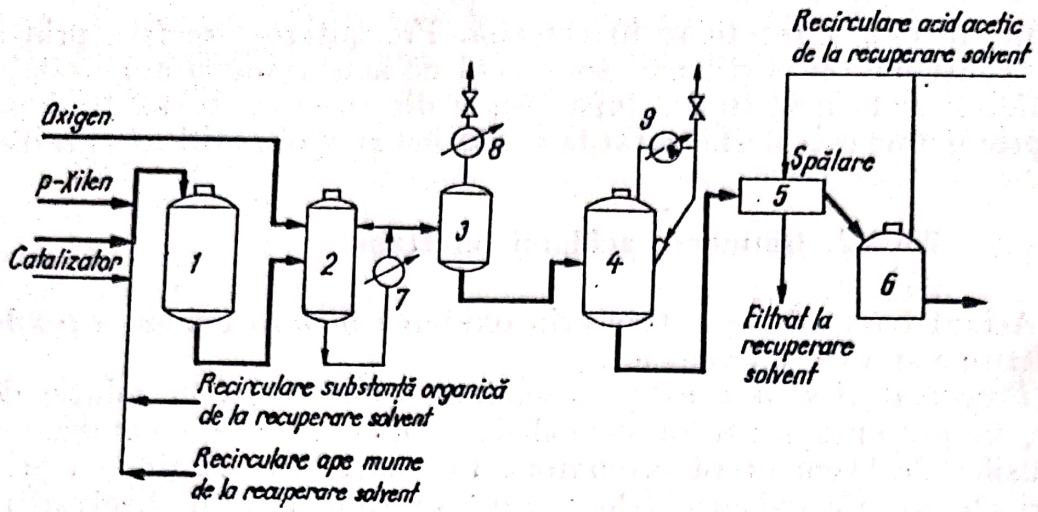


Fig. 7.30. Schema instalației de obținere a acidului tereftalic după procedeul Mobil :
1 — rezervor de alimentare reactor ; *2* — reactor ; *3* — separator de gaz ; *4* — vas colector ; *5* — centrifugă ; *6* — rezervor pastă acid tereftalic ; *7, 8, 9* — schimbătoare de căldură.

După răcire, produsul se trimite la centrifugare, unde se separă și se spală acidul tereftalic brut. Apele mume și cele de spălare sînt unite și trimise la secția de recuperare a solventului. Acidul tereftalic este suspendat în acid acetic și trimis la prima treaptă de purificare.

Purificarea se realizează prin încălzirea suspensiei și menținerea pentru scurt timp la temperatură ridicată, cînd trec în soluție produsele organice solubile (acid *p*-toluic și *p*-carboxibenzaldehidă) și catalizatorul de cobalt. Apoi, amestecul este trecut într-un vas de cristalizare. După separare, acidul tereftalic este spălat într-un filtru continuu și produsul uscat este aproape pur, adecvat pentru utilizare la prepararea dimetiltereftalatului.

Pentru obținerea unui înalt grad de puritate, produsul se purifică în continuare, prin sublimare. Acidul tereftalic tehnic de la treapta de purificare preliminară mai conține mici cantități de cobalt, acid toluic, *p*-carboxibenzaldehidă și urme de alți compuși. Deși aceste impurități totalizează cel mult 1% în greutate, eliminarea lor totală din acidul tereftalic este absolut necesară, în vederea utilizării acestuia la obținerea fibrelor. Impuritățile sînt eliminate într-un proces continuu de sublimare care implică evaporarea și tratarea catalitică a acidului tereftalic, separarea substanțelor nevolatile din faza de vapori, condensarea și colectarea acidului purificat.

Apele mume și apele de spălare din proces conțin *p*-xilenul nereacționat, metiletilcetonă, produse intermediare de oxidare, catalizator și mici cantități de acid tereftalic. Acidul acetic, *p*-xilenul, și metiletilcetona se îndepărtează prin evaporarea într-un evaporator. Reziduul de la eva-

porare, care conține produsele solide dizolvate și intermediarii organici, este recirculat în reactor. Vaporii rezultați la evaporare sînt trecuți la o coloană de distilare unde se elimină apa și lichidele organice pe la vîrful coloanei, în blaz rămînînd acid acetic 23%, care se recirculă în proces.

Într-un patent francez publicat în anul 1976, este descrisă o instalație de oxidare a *p*-xilenului, reprezentată în figura 7.31 [127].

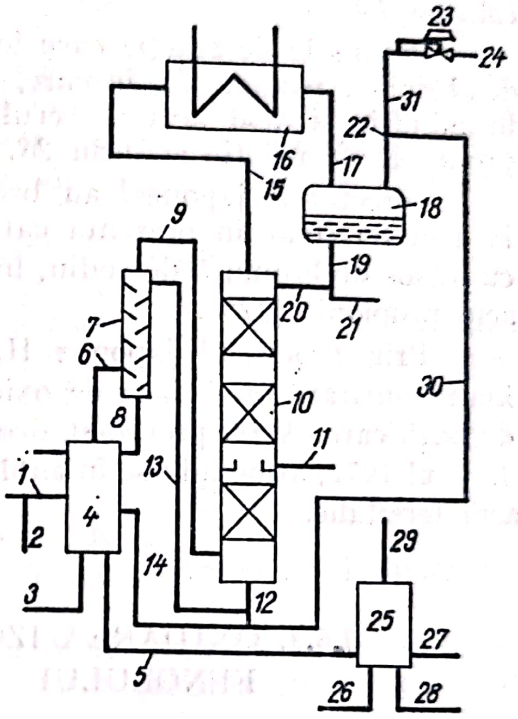


Fig. 7.31. Instalație de oxidare a *p*-xilenului după un procedeu francez.

Conform acestui procedeu, în reactorul *4* se încarcă pe oră 1,5 părți în greutate *p*-xilen (puritate 99,5%), 10 părți acid acetic, 0,1 părți bromură de cobalt, prin conductele *1* și *2*. Temperatura se menține în limitele 215—218°C, iar presiunea este 24—24,5 at. Aerul intră prin conducta *3* pe la partea inferioară a reactorului, cu debit de 8 părți în greutate pe oră, iar produsele de reacție ies prin conducta *5*. Vaporii, care conțin azot, oxigen, acid acetic, apă, *p*-xilen precum și picături lichide, sînt trecuți prin conducta *6* la scruberul *7*, unde se spală în contracurent cu lichidul care prin conducta *8* intră în reactorul *4*. Apoi, prin linia *9*, vaporii alimentează coloana de distilare *10* pe la partea inferioară. Prin conducta *11* părăsește coloana un flux de lichid ce conține 90% apă și 10% acid acetic, care se poate folosi la purificarea acidului tereftalic obținut. Faza lichidă din coloană constă, în principal, în *p*-xilen și acid acetic și conține 1—10% în greutate apă. Acest amestec părăsește coloana prin linia *12*. O parte intră prin conducta *13* în scruberul *7* ca agent de spălare, iar o altă parte se introduce la reactor prin linia *14*.

Gazele care ies din coloana *10* și conțin aproximativ 16 părți în greutate azot, o parte oxigen și vapori de apă intră prin linia *15* în schimbă-

torul de căldură *16*, unde condensează cea mai mare cantitate de apă. Fluxul de ieșire din schimbătorul de căldură, care conține gaze și condensat, intră prin conducta *17* în rezervorul *18* și de aici lichidul, în principal apă, iese prin linia *19*, iar gazele prin linia *22*. O parte din lichid intră prin linia *20* în coloana *10* ca reflux, iar o altă parte iese prin linia *21*. O parte din gaze ies prin linia *31* și sînt evacuate în atmosferă prin linia *24*, după o prealabilă separare de urmele de acid acetic. Restul gazelor intră prin linia *30* în conducta *14*, unde se amestecă cu fluxul de lichid care iese din coloana *10*.

Produsele de reacție care ies din reactorul *4* prin linia *5* trec în cel de-al doilea reactor, *25*, în care, prin linia *27*, intră acetat de cobalt, acid bromhidric și acid acetic. Aerul se alimentează prin conducta *26*, iar produsele de reacție ies prin *28*.

Cercetători japonezi au brevetat procedee de oxidare a *p*-xilenului la acid tereftalic în prezența catalizatorilor acetați de cobalt și mangan cu adaos de bromură de sodiu, în mediu de acid acetic [128, 129, 130] sau acid propionic [129].

Prin procedeul japonez H.T.A. [131] se obține acid tereftalic de înaltă puritate după faza de oxidare, fără a fi necesare instalații speciale de purificare. Acest procedeu, deosebit de economic, a început să fie aplicat în anul 1972, atingîndu-se în anul 1976 o producție anuală de peste 100 000 t acid tereftalic.

7.6.4. OXIDAREA IZOPROPILBENZENULUI. OBȚINEREA FENOLULUI

Studiul comparativ al procedeelor industriale de obținere a fenolului a indicat superioritatea procedeului bazat pe oxidarea cumenului [132, 133].

Principalele avantaje ale acestui procedeu constau în obținerea concomitentă a fenolului și acetonei și a unor produse secundare utile : acetofenonă, α-metilstiren.

De asemenea, materiile prime sînt ieftine, instalația simplă, investițiile mici, în special la capacități de producție mari.

Procedeul cuprinde trei etape :

— obținerea izopropilbenzenului (IPB) ;

— oxidarea IPB la hidroperoxid ;

— descompunerea hidroperoxidului la fenol și acetonă.

Oxidarea catalitică a IPB cu oxigen din aer are loc în fază lichidă, la temperaturi în jur de 110°C și presiuni ceva mai mari decît cea atmosferică. Reactorul de oxidare poate fi de tip coloană cu talere sau de tip air-lift.

Scanned with OKEN Scanner

Gradul de conversie a IPB pe trecere este cuprins între 20 și 30%, pentru a se evita descompunerea hidroperoxidului. Reacția este exotermă și controlul procesului depinde de menținerea temperaturii între limitele prescrise. Schimbul termic se realizează prin serpentine imersate în masa de reacție sau prin circuite exterioare de răcire.

În conducerea procesului se impune o atenție deosebită datorită pericolelor de explozie. Izopropilbenzenul este un produs foarte inflamabil (temperatura de inflamabilitate a vaporilor=36°C). Limitele de explozie sînt:

— limita inferioară: 0,1% vol. IPB în aer;
— limita superioară: 5% vol. IPB în aer.

Pericol de aprindere prezintă și acetona, al cărei punct de inflamabilitate este 16,7°C. Limitele de explozie ale amestecurilor de acetonă—aer sînt:

— limita inferioară: 2,55% vol. acetonă în aer;
— limita superioară: 12,8% vol. acetonă în aer.

Hidroperoxidul de izopropilbenzen este un produs exploziv. Produsul tehnic se descompune la 140—150°C, iar cel pur la 125°C. Prezența unor anumite substanțe (acizi minerali, metale grele — fier, plumb și sărurile lor, hidroxizi alcalini) catalizează descompunerea hidroperoxidului la temperatură mai joasă, chiar la temperatura mediului ambiant.

După oxidare masa de reacție este trecută la distilare pentru separarea IPB nereacționat și concentrarea hidroperoxidului.

După tratarea cu alcalii și clorură de calciu pentru deshidratare, IPB se reintroduce în proces.

În figura 7.32 se prezintă schema tehnologică pentru etapele de oxidare a IPB și scindare a hidroperoxidului, conform procedeului Cumox UOP [134].

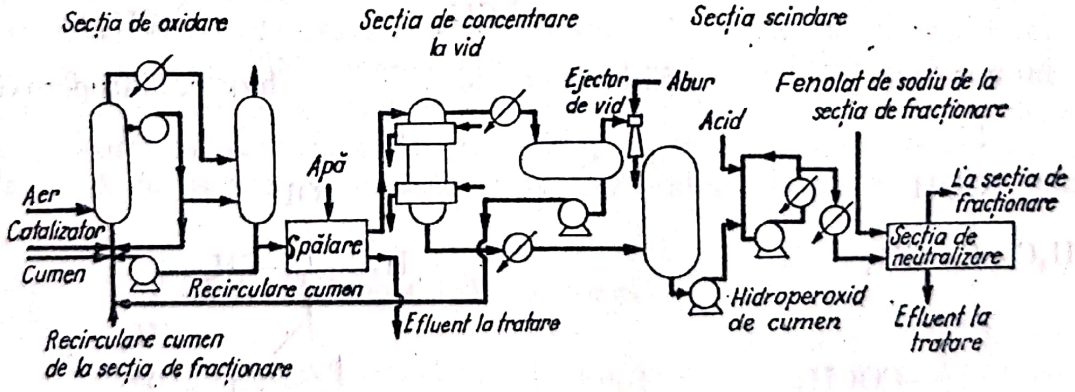


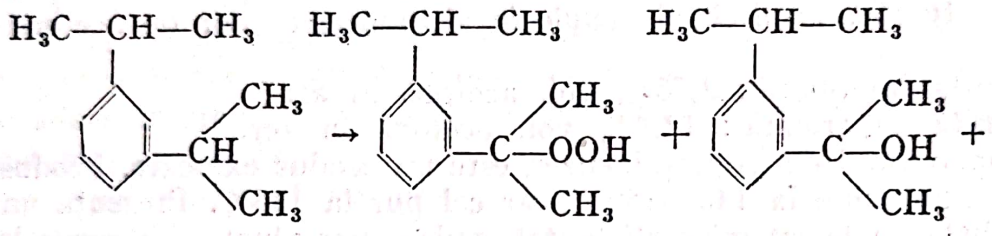
Fig. 7.32. Schema tehnologică a procesului de obținere a fenolului după procedeul Cumox.

Hidroperoxidul de cumen concentrat este scindat la fenol și acetonă într-un reactor continuu, tubular, în prezența unei mici cantități de acid mineral, de obicei acid sulfuric. După neutralizarea acidului în exces, produsul brut este trimis la separare și purificare.

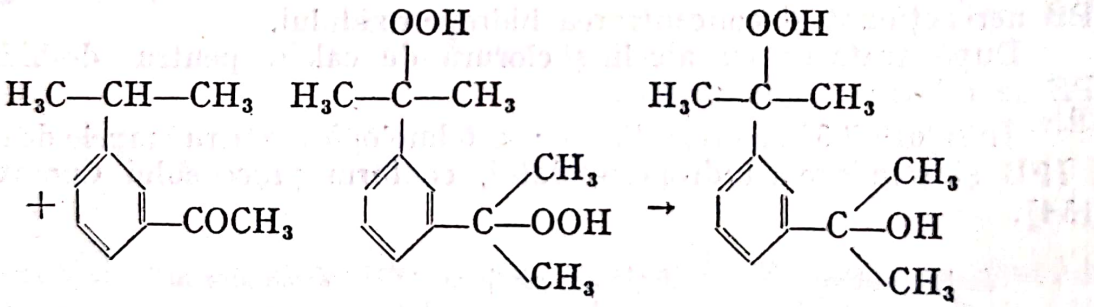
7.6.5. OXIDAREA DIIZOPROPILBENZENILOR

7.6.5.1. Obținerea rezorcinei

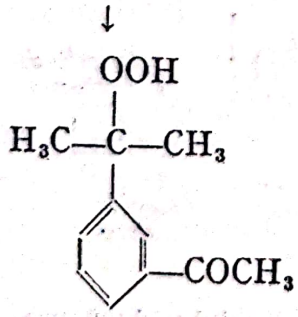
Prin oxidarea *m*-diizopropilbenzenului în fază lichidă, cu oxigen din aer, se obține un dihidroperoxid care este apoi descompus în rezorcină și acetonă sub acțiunea catalizatorilor acizi. În afară de dihidroperoxid, produsul oxidat mai conține monohidroperoxid, hidroxihidroperoxid, izopropil-α-hidroxiizopropilbenzen (monocarbinol) și *m*-α, α'-dihidroxidiizopropilbenzen (dicarbinol) care se formează conform reacțiilor :



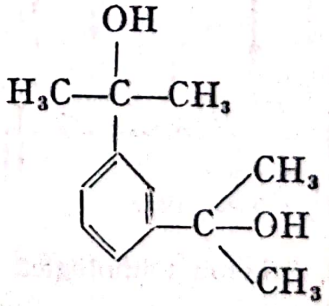
diizopropilbenzen monohidroperoxid monocarbinol



monocetonă dihidroperoxid hidroxihidroperoxid



hidroperoxidul cetonei



dicarbinol

Procesul (fig. 7.33) cuprinde următoarele faze [135] :
— oxidarea *m*-diizopropilbenzenului ;

— extracția dihidroperoxidului din produsul oxidat ;

— descompunerea soluției uscate de dihidroperoxid în prezență de rășini schimbătoare de cationi (KU-23) ;

— separarea produselor dorite.

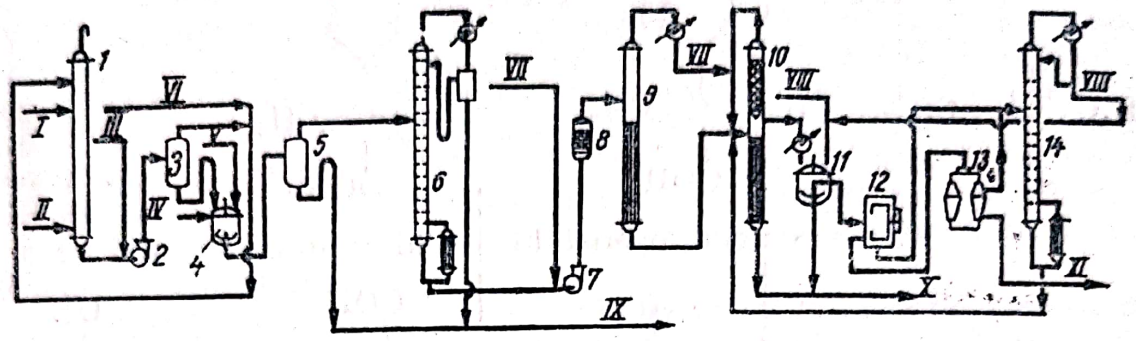


Fig. 7.33. Schema tehnologică de obținere a rezorcinei prin oxidarea *m*-diizopropilbenzenului :

1 — reactor de oxidare ; *2, 7* — pompe ; *3, 5* — separatoare ; *4* — reactor pentru neutralizarea extractului alcalin ; *6* — coloană de distilare azeotropă ; *8* — reactor pentru descompunere ; *9* — coloană de distilare ; *10* — coloană pentru separarea rezorcinei ; *11* — vas recristalizare rezorcină ; *12* — centrifugă ; *13* — uscător rezorcină ; *14* — coloană pentru regenerarea toluenului. Conducte : *I* — Na_2CO_3; *II* — aer ; *III* — NaOH ; *IV* — benzen ; *V* — CO_2 ; *VI*— *m*-diizopropilbenzen ; *VII* — acetonă ; *VIII* — toluen ; *IX* — reziduri ; *X* — produse rășinoase ; ***XI* — rezorcină.**

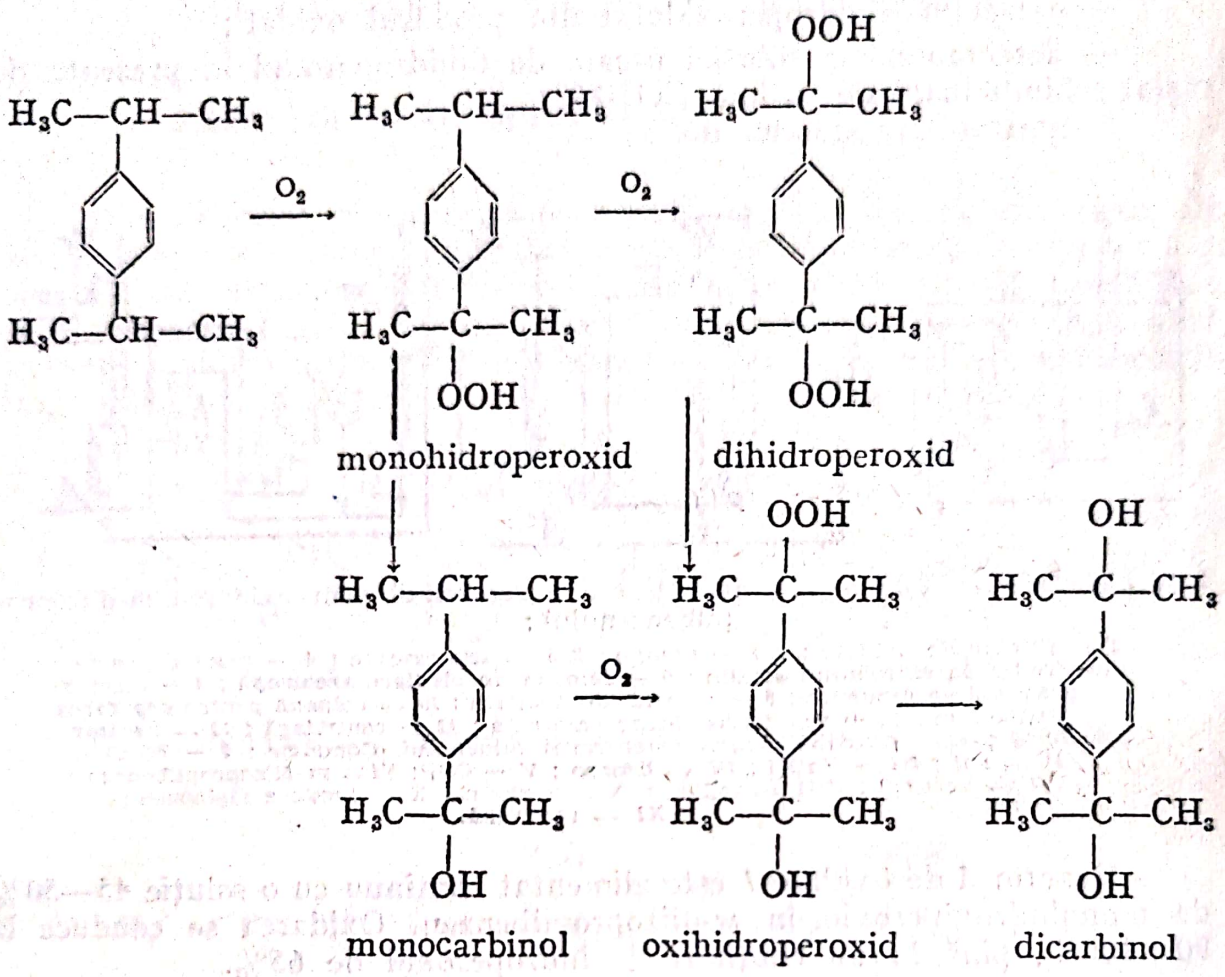
Reactorul de oxidare *1* este alimentat continuu cu o soluție 45—50% de monohidroxiperoxid în *m*-diizopropilbenzen. Oxidarea se conduce la 90—100°C, pînă la un conținut de hidroperoxid de 65%.

Dihidroperoxidul se extrage într-o soluție 8—10% de hidroxid de sodiu *3*. Cantitatea de hidroxid se ia în proporție de 150% față de cantitatea teoretică necesară formării sării disodice a dihidroperoxidului. După extracție, masa de reacție se reintroduce în reactorul de oxidare. Din soluția alcalină, dihidroperoxidul se precipită prin tratare cu bioxid de carbon, după care este dizolvat în benzen *4*. Soluția astfel obținută, separată în *5*, se supune uscării prin distilare azeotropă într-o coloană de fracționare *6*. Procesul de uscare se conduce la presiune absolută de 250—300 mmHg.

7.6.5.2. Obținerea hidrochinonei

Obținerea hidrochinonei se bazează pe o schemă de reacții analoagă celei de la obținerea rezorcinei. Prin oxidarea *p*-diizopropilbenzenului se obține dihidroperoxidul său, care, prin scindare conduce la hidrochinonă și acetonă.

În procesul oxidării se formează o serie de produse secundare, printre care se numără monohidroperoxidul, oxihidroperoxidul, monicarbinolul, dicarbinolul :



Dihidroperoxidul se obţine prin oxidarea cu oxigen din aer a *p*-diizopropilbenzenului, la temperatura de 90°C, la *p*H slab alcalin (7,5—8,5). Procedeul aplicat de firma Goodyear and Rubber (SUA) este prezentat schematic în figura 7.34 [136].

p-Diizopropilbenzenul *1* se amestecă cu soluţie de hidroxid de sodiu *2* şi se oxidează cu aer *3* în reactorul *4*, formîndu-se dihidroperoxidul. Produsul

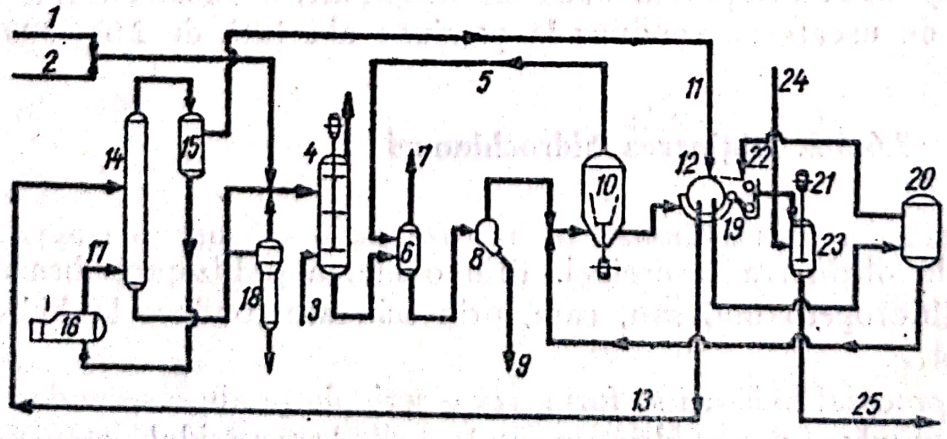


Fig. 7.34. Schema tehnologică de oxidare a *p*-diizopropilbenzenului.

obținut se amestecă cu benzen *5* în vasul de amestecare *6*, de unde se îndepărtează compușii ușor volatili *7*. Produsul este trecut în continuare la centrifuga *8*, unde se separă faza apoasă *9*. Dihidroperoxidul se separă din soluția benzenică în cristalizatorul *10*; benzenul *5* se întoarce în vasul de amestecare *6*.

Cristalii de dihidroperoxid separați se spală cu benzen *11* și se filtrează pe filtrul de vid *12*. Filtratul, care conține benzen, *p*-diizopropilbenzen netransformat și monohidroperoxidul său *13* este trecut la coloana *14* unde benzenul este antrenat cu vapori. Produsul de vîrf al coloanei se colectează în vasul *15*, unde benzenul se separă de apă, urmînd a se folosi mai departe *11* pentru spălarea dihidroperoxidului cristalin pe filtru; stratul apos din separatorul *15* se evaporă în evaporatorul *16*, în scopul obținerii de abur *17*. Reziduul coloanei *14* se îndreaptă în două direcții: o parte intră în reactorul de oxidare *4*, iar restul în coloana *18*, în vederea stripării monohidroperoxidului.

Filtratul diluat *19* de la filtrul *12* este trecut în vasul de separare *20*. Stratul benzenic superior separat *21* se utilizează pentru o mai bună spălare a cristalilor de dihidroperoxid, iar stratul inferior este trecut la cristalizorul *10*. Dihidroperoxidul *22* se introduce în vasul de amestecare *23*, prevăzut cu agitare, unde se dizolvă în acetonă *24*. Soluția obținută, *25*, trece la faza de scindare (fig. 7.35).

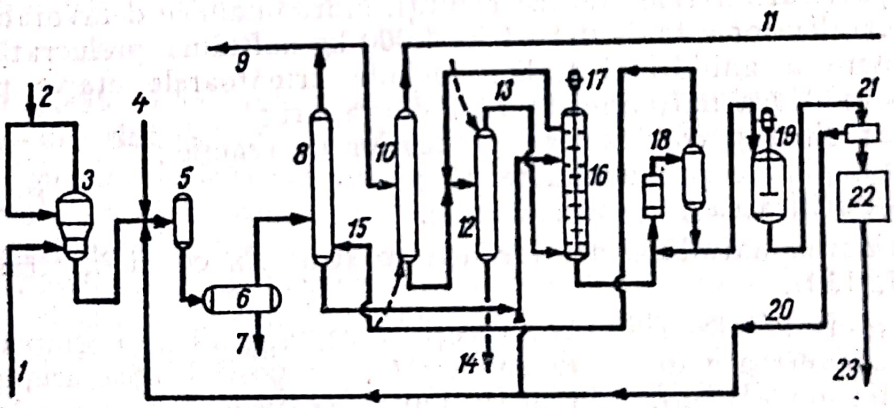


Fig. 7.35. Schema instalației de scindare a dihidroperoxidului pentru obținerea hidrochinonei.

Soluția de dihidroperoxid în acetonă *1* se amestecă cu H_2SO_4 *2* în reactorul *3*, unde are loc scindarea la hidrochinonă și acetonă. Excesul de acid din masa de reacție se neutralizează cu amoniac *4*. Produsele de reacție din vasul de neutralizare *5* intră în separatorul *6*, unde se separă soluția apoasă de sulfat de amoniu *7*. Stratul superior organic se supune distilării în coloana de rectificare *8* pentru îndepărtarea acetonei. O parte din acetonă este apoi folosită pentru dizolvarea dihidroperoxidului *9*, iar restul este purificată în coloana de rectificare *10*. Produsul de vîrf îl constituie acetona de puritate 99,5%, *11*. Reziduul este trecut la coloana *12*, pentru separarea benzenului *13* de reziduurile grele *14*.

Scanned with OKEN Scanner

După separarea de acetonă în coloana *8*, hidrochinona se dizolvă în apă, *15*, şi se extrage cu benzen în coloana *16* în scopul purificării. Stratul benzenic *17* din coloana de extracţie *16* este trecut la rectificare *12*, iar stratul apos inferior se introduce în evaporatorul *18* şi apoi în cristalizorul *19*.

Suspensia de hidrochinonă în apă din cristalizator trece la centrifugare. Filtratul *20* din centrifuga *21* se împarte în două direcţii: spre vasul de neutralizare *5* şi, respectiv, coloana de extracţie *16*. După centrifugare, hidrochinona cu un conţinut de aproximativ 15% apă se usucă, *22*, în curent de azot fierbinte, obţinîndu-se produsul finit *23*, ce conţine sub 1% apă.

7.6.6. OXIDAREA NAFTALINEI. OBŢINEREA ANHIDRIDEI FTALICE

Oxidarea naftalinei în fază de vapori are loc în prezenţa catalizatorilor pe bază de V_2O_5, cel mai eficient dovedindu-se catalizatorul cu promotor sulfat de potasiu. Distribuţia măririi particulelor de catalizator prezintă importanţă pentru desfăşurarea procesului. Astfel, o proporţie prea mare a particulelor fine creează condiţii hidrodinamice defavorabile. Consumul de catalizator este de 0,5—1 kg/1 000 kg naftalină prelucrată. Procesul de obţinere a anhidridei ftalice include următoarele etape principale:

— oxidarea naftalinei în fază de vapori;
— răcirea şi condensarea produselor de reacţie;
— distilarea produsului tehnic;
— purificarea gazelor reziduale.

Oxidarea naftalinei are loc atît în strat fix cît şi în strat fluidizat [84, 137, 138].

Exotermicitatea ridicată a reacţiei face necesară proiectarea adecvată a unor convertoare de mare capacitate, cu posibilitatea asigurării unui schimb termic eficient. Din acest punct de vedere, reactoarele în strat fluidizat prezintă avantajul unor coeficienţi de transfer de căldură ridicaţi. În stratul fluidizat particulele de catalizator transportă căldura din zona de reacţie spre zona de schimb termic.

O instalaţie de oxidare a naftalinei în strat fluidizat este prezentată în figura 7.36 [137 a].

Naftalina lichidă din rezervor intră în reactor pe la partea inferioară a acestuia, printr-un distribuitor. Mişcarea rapidă a particulelor de catalizator dispersează naftalina pe măsură ce se evaporă. Aerul se introduce sub grătarul de distribuţie. Datorită gradului ridicat de amestecare în stratul fluidizat, se asigură o temperatură uniformă în toată zona de reacţie. Domeniul de temperatură este de 340—380°C, dar în practică se lucrează între limite mai înguste. Antrenarea unei mici părţi de catalizator în afara zonei de reacţie este favorabilă, diminuînd posibilitatea de explozie. Limi-

Scanned with OKEN Scanner

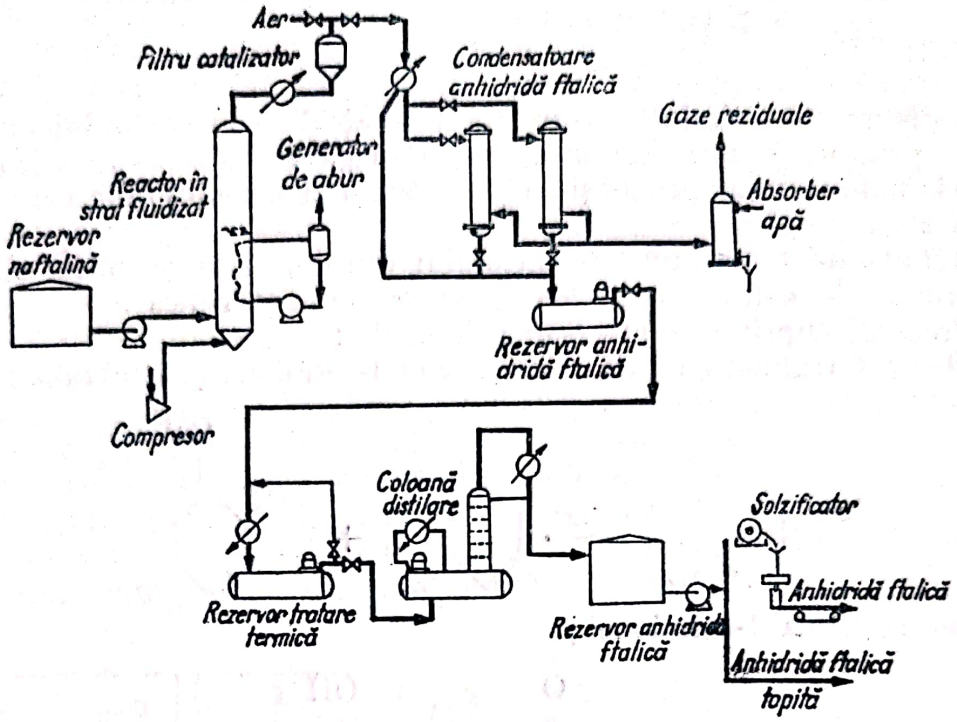


Fig. 7.36. Instalaţie de oxidare a naftalinei la anhidridă ftalică în strat fluidizat.

tele de explozie inferioară şi superioară pentru amestecul de vapori de naftalină—aer sînt de 0,9% volume şi, respectiv, 5,9% volume.

Din gazele efluente anhidrida ftalică condensează în două condensatoare care, ca şi în cazul oxidării *p*-xilenului, operează alternativ în sistem încălzire-răcire (vezi subcap. 7.6.3.1). Întrucît vaporii de anhidridă ftalică formează cu aerul amestecuri explozive (limita inferioară : 1,7 vol. % ; limita superioară : 10,4 vol. %), condensatoarele sînt purjate cu azot înainte de topirea naftalinei şi sînt prevăzute cu dispozitive de blocare automată. Gazele necondensabile sînt spălate cu apă sau arse înainte de evacuarea în atmosferă. Anhidrida ftalică brută conţine între 3 şi 8% impurităţi, între care naftochinonă, anhidridă maleică, acizi ftalici şi benzoici şi produse răşinoase. Pentru eliminarea acestora anhidrida ftalică brută este tratată termic într-un vas special. Tratamentul constă în încălzirea la 240—280°C în prezenţa unor adaosuri, care pot fi: acid sulfuric, hidroxid de sodiu sau potasiu, carbonat de sodiu, clorură de zinc, bisulfit de sodiu sau azotat de sodiu.

După tratarea termică produsul este supus distilării fracţionate în coloane continui sau discontinui. Reziduul rămas conţine 15—60% anhidridă ftalică şi aproximativ 3% cenuşă.

Modalităţile de separare a anhidridei ftalice şi de recuperare din reziduuri, precum şi alte aspecte tehnologice în sinteza anhidridei ftalice, atît din naftalină cît şi din *o*-xilen, au fost detaliat prezentate de către I. Velea şi R. Mihail, într-o amplă monografie asupra monomerilor [139].

Scanned with OKEN Scanner

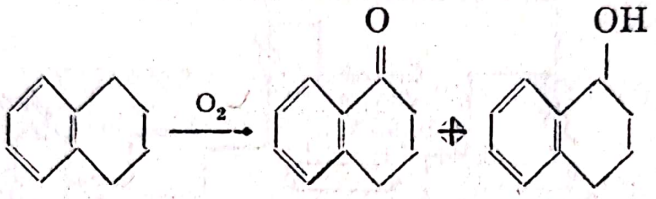
7.6.7. OXIDAREA TETRALINEI. OBȚINEREA α-NAFTOLULUI

Obținerea α-naftolului prin topirea alcalină a acidului naftalinsulfonic prezintă o serie de incoveniente legate de separarea izomerilor formați la sulfonarea naftalinei și de purificare a produsului finit, care conține pînă la 20% β-naftol.

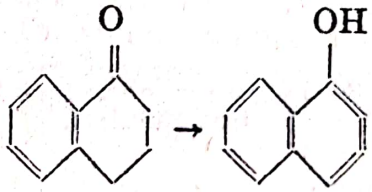
Metoda de fabricare a α-naftolului din tetralină permite obținerea unui produs de calitate superioară, cu randament ridicat.

Procesul cuprinde două faze principale :

— oxidarea tetralinei cu oxigen din aer la 1-tetralonă și 1-tetralol ;



— dehidrogenarea 1-tetralonei ;



Oxidarea tetralinei se realizează în mediu de solvent (acid acetic, acid propionic), în prezența unor catalizatori ca : stearat, naftenat acetat, silicat sau clorură de cobalt, stearat de mangan, săruri de mercur sau osmiu. În cazul în care se lucrează sub presiune (pînă la 70 at), drept catalizatori pot servi compuși ai cuprului (CuCl, CuBr).

Separarea 1-tetralonei de 1-tetralol, în vederea dehidrogenării, este dificilă datorită punctelor de fierbere apropiate ale acestora (129,4 și, respectiv, 132°C la 12 mm Hg). Separarea devine posibilă prin deshidratarea 1-tetralolului la 1, 2-dihidronaftalină (p.f = 84°C, la 12 mm Hg). Deshidratarea se poate realiza prin :

— încălzirea masei de reacție cu $KHSO_4$ sau H_2SO_4 la 120—130°C sau cu $MgSO_4$ anhidru ;

— trecerea masei de reacție peste oxid de aluminiu sau rășini schimbătoare de ioni.

După separarea de 1-tetralol, tetralona se dehidrogenează la α-naftol în prezența nichelului activat cu cupru, crom sau platină, a platinei și paladiului pe suport, a cărbunelui activ sau a unor catalizatori pe bază de fier. Rezultate foarte bune se obțin în special cu catalizatorii crom-nichel (randament în α-naftol = 85—88%).

Pe de altă parte, există posibilitatea dehidrogenării amestecului de tetralol și tetralonă la 500—650°C, în prezența vaporilor de apă și a oxidului de calciu drept catalizator. Conversia tetralonei în α-naftol este

de 30—35%, iar randamentul în produs dorit 80% [140]. În prezența catalizatorilor de platină pe suport de cărbune activ cu adaos de săruri ale metalelor alcaline ca promotori, temperatura de dehidrogenare este mult mai scăzută (250—400°C).

Separarea α-naftolului de 1-tetralonă, din amestecul brut rezultat la dehidrogenare, nu poate fi realizată prin rectificare, întrucît acestea formează un amestec azeotrop cu punct maxim de fierbere (158,8°C la 10 mmHg, conținut 72,5% α-naftol). Pentru separarea produsului pur se folosește metoda distilării azeotrope cu dietilenglicol, care necesită o coloană cu o eficicacitate de aproximativ 10 talere teoretice la 30 mmHg. Primele fracțiuni conțin apă, dietilenglicol, 1-tetralonă și 1-tetralol, iar ultimele—în principal α-naftol. O puritate mai avansată a α-naftolului (p.t.=92,5—95,8°) se obține prin cristalizarea amestecului azeotrop din solvent (ciclohexan, metilciclohexan, decalină, hidrocarburi cicloalifatice C_5—C_{12}).

Schema de principiu a unei instalații pentru obținerea α-naftolului din tetralină este prezentată în figura 7.37 [140].

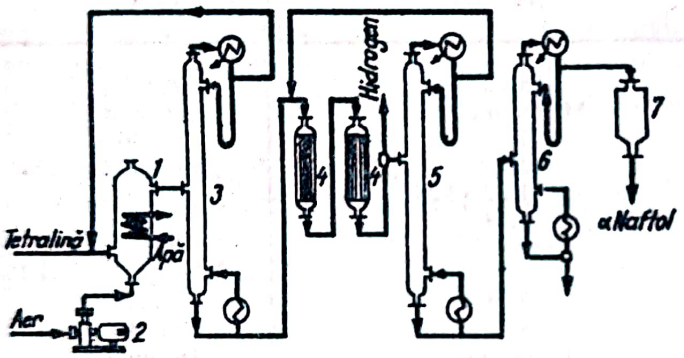


Fig. 7.37. Schema tehnologică a unei instalații pentru obținerea α-naftolului din retralină:

1,4 — reactoare; 2 — compresor; 3,5 și 6 coloane de rectificare la vid; 7 — cristalizor.

Oxidarea catalitică a tetralinei are loc în reactorul *1*, la temperatura de 100—150°C. Din masa oxidată, tetralina nereacționată se reintroduce în proces, iar produsele trec la dehidrogenare. Dehidrogenarea are loc în aparatele *4*, în fază de vapori, în prezență de catalizatori. α-Naftolul format se separă prin rectificare în coloanele *5* și *6*, urmată de cristalizare. Produsele rămase la separarea α-naftolului se reintroduc la faza de dehidrogenare.

α-Naftolul de înaltă puritate, obținut după acest procedeu, se poate folosi la prepararea unor produse organice de calitate superioară, ca de exemplu. α-naftilamina liberă de izomer β.

7.6.8. OXIDAREA ANTRACENULUI. OBȚINEREA ANTRACHINONELOR

Principalele metode de preparare a antrachinonei sînt:
— condensarea Friedel-Crafts a benzenului cu anhidrida ftalică;
— reacția Diels-Alder între butadienă și 1,8-naftochinonă;
— oxidarea antracenului.

Metoda bazată pe reacția Friedel-Crafts este aplicată pe scară largă și conduce la randamente aproape cantitative. Totuși, prezintă și o serie de dezavantaje: procesul este discontinuu, necesită reactanți de înaltă puritate și implică mai multe trepte de prelucrare.

Reacția Diels-Alder este mai puțin utilizată pe scară industrială.

Oxidarea antracenului pare a fi o metodă de perspectivă în obținerea antrachinonei, în special datorită faptului că antracenul este o materie primă mai puțin solicitată decît anhidrida ftalică.

Antracenul poate fi oxidat la antrachinonă cu aer, atît în fază lichidă cît și în fază de vapori, aceasta din urmă prezentînd avantajul operării în sistem continuu. Pentru oxidarea catalitică în fază de vapori este necesară o puritate avansată a antracenului (peste 90%). Proprietățile antracenului și antrachinonei sînt prezentate în tabelul 7.35 [97].

Tabelul 7.35.

Proprietățile antracenului și antrachinonei

Proprietatea	Antracen	Antrachinonă
Masa moleculară	178,22	208,20
Forma cristalină	Monoclinic	Rombic
Punctul de topire, °C	217	286
Punctul de fierbere, °C	345	380 (sublimează)
Densitatea, g/ml	1,25 (31°C)	1,44
Densitatea vaporilor, g/l, la 150°C	5,14	6,0
Presiune de vapori, temp., °C pentru 1 mm Hg	145	190
Căldura specifică, cal/g °C la 150°C	0,38	0,36
Căldura de topire, cal/g	38,7	37,48
Solubilitatea în apă	Insolubil	Insolubil
Solubilitatea în toluen, g/100 cc		
15°C	0,92	0,15
100°C	12,94	5.56
Pericol de aprindere	Moderat, cînd este expus la căldură sau flacără	Slab
Pericol de explozie	Moderat, cînd este expus la flacără. Limita inferioară critică de explozie: 38,40 g antracen/m³ de aer (1 : 33 în greutate)	—

Schema unei instalații pilot pentru oxidarea antracenului la antrachinonă în strat fluidizat, pe catalizator V_2O_5 pe silice, este prezentată în figura 7.38.

Aerul comprimat *1* și trecut prin vasul intermediar *2* intră în reactorul *6* prin rotametrele *3*. O parte din aer intră direct în reactor, iar cealaltă parte trece în preîncălzitorul *4*, evaporatorul *5*, unde se amestecă cu vaporii de antracen și, apoi, în reactor. În reactor se află catalizatorul în strat fluidizat. Raportul între înălțimea stratului de catalizator și diametrul reactorului este de 1,4. Excesul de căldură este preluat de aerul care circulă prin serpentină. Înainte de admiterea amestecului gazos, reactorul

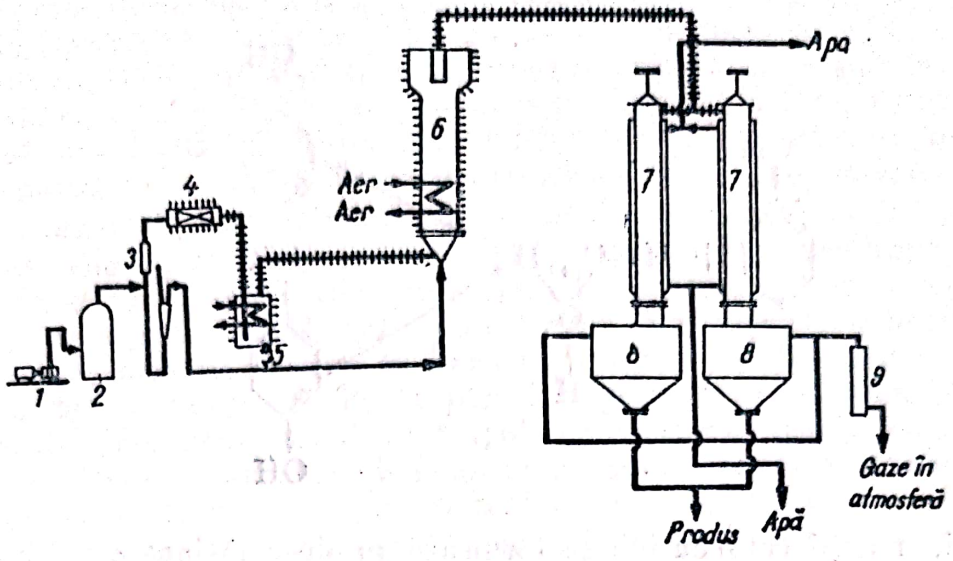


Fig. 7.38. Schema unei instalații pilot pentru obținerea antrachinonei prin oxidarea antracenului.

se încălzește la 400°C. Produsul de reacție, care conține antrachinonă, anhidridă și antracen nereacționat sublimează în *7* și se colectează în colectorul *8*. Gazele necondensate, după trecere prin filtrele *9*, se elimină în atmosferă.

În condițiile de lucru folosite (temperatură 410—415°C, timp de contact 5—6 s, raport în greutate aer/antracen=15/1 1) compoziția produsului final este : antrachinonă 95—97,5%, anhidridă ftalică 0,3—0,6%, antracen 2—5%.

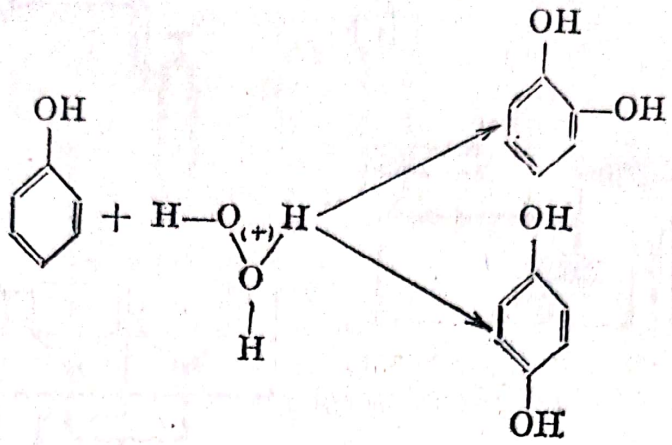
7.6.9. OXIDAREA FENOLULUI. OBȚINEREA PIROCATEHINEI ȘI HIDROCHINONEI

Obținerea industrială a pirocatehinei și hidrochinonei prin hidroxilarea fenolului cu apă oxigenată s-a bucurat, în ultima vreme, de un interes crescînd [141, 142].

În prezența unor mici cantități de acizi anorganici (P_2O_5, CH_3SO_3H, H_2SO_4, $HClO_4$, CF_3SO_3H, SbF_5) apa oxigenată manifestă proprietăți oxidante puternice, datorită formării ionului peroxoniu :

$$H_3O^+ + H_2O_2 \rightleftharpoons H{-}\overset{(+)}{O}(H){-}O{-}H + H_2O$$

Prin interacțiunea ionului peroxoniu cu nucleul aromatic, în pozițiile orto și para față de hidroxilul fenolic, se formează pirocatehina și hidrochinona :



Prin reacţii consecutive se formează produse răşinoase rezultate din interacţiunea pirocatehniei şi hidrochinonei cu ionul peroxoniu.

Conform variantei tehnologice prezentate în figura 7.39, drept catalizator se utilizează acidul percloric sub formă de amestec azeotrop cu apă (65% $HClO_4$+35% apă).

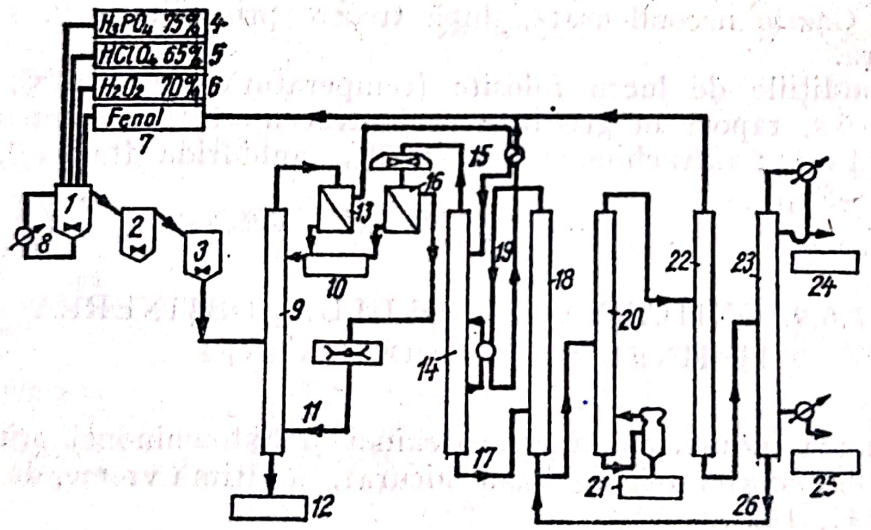


Fig. 7.39. Schema instalaţiei de obţinere a pirocatehinei şi hidrochinonei prin oxidarea fenolului cu H_2O_2.

Oxidarea fenolului are loc într-o cascadă de trei reactoare (*1*, *2*, *3*) prevăzute cu agitare, confecţionate din oţel. În primul reactor se introduc H_3PO_4 75% (*4*), $HClO_4$ 65% (*5*), H_2O_2 70% (*6*) şi fenol *7*. Adaosul de acid fosforic are ca scop prevenirea formării de săruri din materialul reactorului, deoarece în prezenţa lor reacţia ar decurge după mecanism radicalic, cu randamente mult mai mici în produs.

Reacţia este exotermă (ΔH_r=—66 kcal/mol H_2O_2). Temperatura în reactor se menţine la 90°C. Pentru eliminarea căldurii, masa de reacţie se recirculă prin schimbătorul de căldură *8*. În primul reactor conversia H_2O_2 atinge 80%.

Produsele de reacţie din ultimul reactor trec la coloana *9*, prevăzută cu talere perforate, unde se spală cu apă. *10*, încălzită la 45°C, în scopul îndepărtării $HClO_4$ şi H_3PO_4 şi prevenirii formării de răşini în ultimele stadii ale procesului. Pentru o cît mai bună separare a fazei apoase de cea organică, în coloana *9* se introduce o mică cantitate de eter diizopropilic *11*. Mai departe, faza apoasă *12* se neutralizează şi se canalizează.

Faza organică din separatorul *13* se usucă în coloana *14* la presiunea de 1 at. Din această coloană se separă amestecurile azeotrope apă-eter şi apă-fenol *15*. Amestecurile azeotrope condensează şi trec la separatorul *16* unde se separă stratul eteric de cel apos. Mai departe, ambele faze se întorc în coloana de spălare *9*. Faza organică *17*, după uscare, trece la coloana de rectificare *18*. Pe la partea superioară a coloanei *18* distilă vaporii de fenol *19* la 182°C, care apoi condensează ; fenolul se reîntoarce în proces. Căldura vaporilor de fenol se utilizează pentru obţinerea de abur tehnologic care se va folosi pentru preîncălzirea fazei organice ce intră în coloana de uscare *14*. Din blazul coloanei de rectificare *18* se evacuează topitura de fenoli la 70°C. Din aceasta, în coloana de rectificare la vid *20* se separă răşinile *21*. Produsul de vîrf al coloanei *20* este un amestec ce conţine 50% fenol, 30% pirocatehină şi 20% hidrochinonă. Acest amestec se supune concentrării în coloana *22* în care, la presiunea de 0,06 at, se îndepărtează complet fenolul. Fenolul separat se va recircula în reactorul *1*. Reziduul se fracţionează în coloana de rectificare *23*.

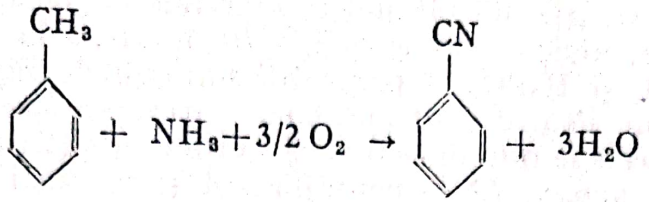
Pirocatehina *24* se obţine ca produs de vîrf la 165°C şi 0,08 at, apoi vaporii săi se răcesc la 115°C, cu ajutorul unui agent termic organic, şi se îndreaptă într-un aparat răcit cu apă. Hidrochinona *25*, distilă la 200°C şi 0,07 at, se trece la recristalizare pentru obţinerea unui produs de înaltă puritate. Reziduul de blaz *26* al coloanei *23* se întoarce la stadiul de purificare de răşini.

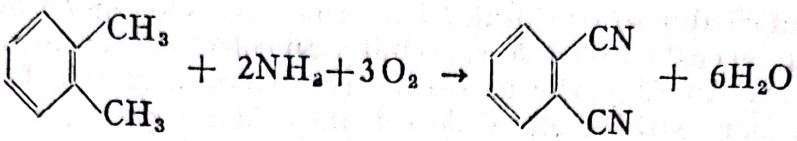
Din motive de securitate, cascada de reactoare, coloana de spălare şi separatorul funcţionează sub atmosferă de azot. Conţinutul de oxigen ca impuritate în azot trebuie să fie sub 3%.

7.7. AMONOLIZA OXIDATIVĂ

7.7.1. ASPECTE GENERALE

Amonoliza oxidativă este un proces catalitic bazat pe combinarea reacţiilor de amonoliză şi oxidare catalitică şi care permite obţinerea, într-o singură treaptă, a imidelor, amidelor, nitrililor şi a altor compuşi ce conţin azot, direct din hidrocarburi. De exemplu prin amonoliza oxidativă a toluenului şi *o*-xilenului se obţine benzonitril şi, respectiv, ftalonitril :





Unul din cele mai importante domenii de aplicare a acestui proces îl constituie sinteza nitrililor aromatici din alchilbenzeni. În acest sens, amonoliza oxidativă a xilenilor, care conduce la dinitrilii acizilor tereftalic și izoftalic, prezintă o importanță majoră. Acești produși reprezintă materiile prime pentru rășinile polieterice și pentru xililendiaminele corespunzătoare, folosite în producerea poliamidelor termostabile. Ftalonitrilul servește la prepararea coloranților ftalocianinici, înlocuind anhidrida ftalică. Avantajul folosirii ftalonitrilului constă în randamentul mai bun și puritatea mai ridicată a pigmentului rezultat, precum și în simplitatea procedeului de preparare.

Benzonitrilul se folosește ca solvent pentru polimeri, precum și în sinteza unor mase plastice. Întrucît derivații clorurați ai benzonitrilului prezintă acțiune ierbicidă, o importanță deosebită o are amonoliza oxidativă a clortoluenilor : *o*- și *p*-clortoluen, 2, 6- și 2, 3-diclortoluen și 2, 3, 6-triclor-toluen [143]. Un produs important pentru industria farmaceutică, nicotinonitrilul, se poate obține prin amonooxidarea chinolinei [78]. Prin amonooxidarea β-picolinei se formează 3-ciano-piridina, care servește la obținerea nicotinamidei și, mai departe, a vitaminei B_1. Analog, 4-ciano-piridina obținută din γ-picolină conduce la izonicotinamidă, utilizată la preparatele antituberculoase.

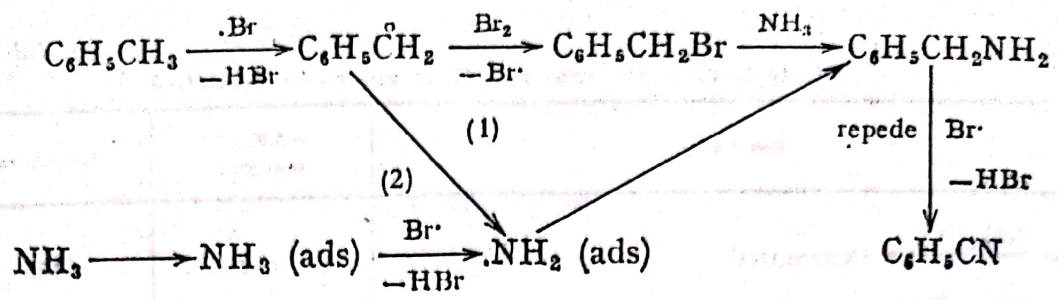
7.7.2. AGENȚI ȘI CATALIZATORI PENTRU AMONOLIZA OXIDATIVĂ

Amonoliza oxidativă se realizează în mod curent cu amoniac și oxigen. De dată recentă se citează înlocuirea oxigenului cu halogeni : brom, clor, iod [144, 145].

S-a obținut astfel benzonitril din toluen, în prezență de brom :

$$C_6H_5CH_3 + 3Br_2 + NH_3 \rightarrow C_6H_5CN + 6HBr$$

Mecanismul propus pentru această reacție este de tip radicalic, care cuprinde două căi de reacție, cea mai probabilă fiind calea (1) [144].



Aceeaşi acţiune ca bromul o au şi derivaţii săi: bromoform, benzil-etil-bromură.

Înlocuirea bromului cu iod sau clor necesită ridicarea temperaturii. Activitatea halogenilor scade în ordinea:

brom > iod > clor.

Într-o altă variantă se lucrează cu brom şi oxigen [145]:

$$C_6H_5CH_3 + NH_3 + (3-n)Br + n/2O_2 \rightarrow C_6H_5CN + (6-2n)HBr + nH_2O$$

Catalizatorii folosiţi în procesele de amonoliză sînt, în general, cei întîlniţi în procesele de oxidare, cu unele particularităţi în ceea ce priveşte compoziţia şi proporţia componenţilor. Se citează sisteme catalitice ca:

— oxizi de vanadiu, molibden şi fosfor [146, 147];
— oxizi de vanadiu, stibiu şi metale alcaline [146, 148];
— pentaoxid de vanadiu pe alumină [149];
— pentaoxid de vanadiu şi pentaoxid de fosfor pe alumină [150];
— $CuBr_2$ pe alumină [144, 145];
— oxizi de vanadiu şi molibden, pe alumină activată [151];
— oxizi de crom şi de vanadiu pe silicagel, oxizi de staniu şi vanadiu pe piatră ponce [152];
— pentaoxid de vanadiu şi trioxid de stibiu pe alumină [146].

În compoziţia catalizatorilor intră, în anumite proporţii, diverşi promotori: sulfat de potasiu [150], oxizi de titan, oxizi de bor [148]. De exemplu, compoziţia în greutate a unui catalizator utilizat pentru obţinerea 2, 6-dicianonaftalinei din 2, 6-dimetil-naftalină este următoarea [148]: V_2O_5 (61,8%); TiO_2 (27,3%); Na_2O (8,4%); H_3BO_3 (2%); Fe_2O_3 (0,5%). S-a efectuat amonooxidarea toluenului la benzonitril, în prezenţa următorilor catalizatori [152]:

— Cr_2O_3 (20,6%), V_2O_5 (79,4%) pe silicagel (0,122 g catalizator pe cm^3 suport;
— V_2O_5 (5%) pe silicagel (0,0521 g catalizator pe cm^3 suport);
— V_2O_5 (30%), SnO (70%) pe piatră ponce.

7.7.3. TERMODINAMICA AMONOLIZEI OXIDATIVE

Reacţiile de amonooxidare sînt puternic exoterme, ceea ce ridică problema asigurării unui schimb termic eficient în reactor. Cîteva valori ale căldurii de reacţie sînt cuprinse în tabelul 7.36.

Tabelul 7.36.

Efecte termice ale unor reacţii de amonoliză oxidativă

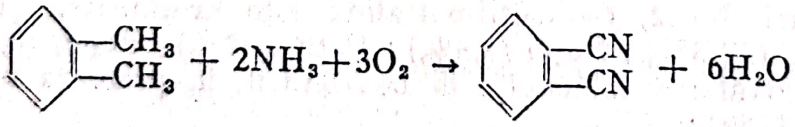
Reacţia	$-\Delta H_r$, kcal/mol	Literatura
Toluen $\xrightarrow{NH_3+O_2}$ Benzonitril	138	152
Toluen $\xrightarrow{NH_3+Br_2}$ Benzonitril	25	144
o-Xilen $\xrightarrow{NH_3+O_2}$ Ftalonitril	250	146
p-Diizopropilbenzen $\xrightarrow{NH_3+O_2}$ Tereftalonitril	1 000	149

7.7.4. FACTORII CARE INFLUENŢEAZĂ AMONOLIZA OXIDATIVĂ. CINETICA PROCESULUI

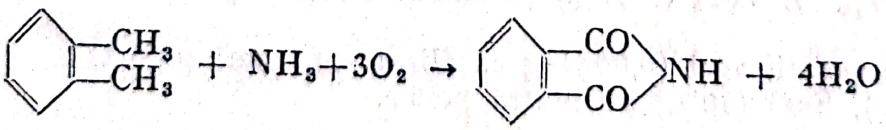
Factorii cinetici care influenţează desfăşurarea procesului de amonoliză oxidativă sînt următorii : natura şi cantitatea de catalizator, temperatura, raportul reactanţilor, timpul de contact.

7.7.4.1. Influenţa naturii şi cantităţii catalizatorului

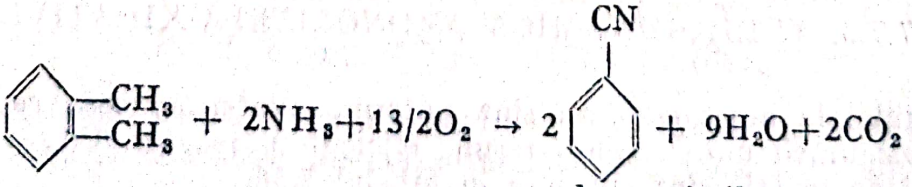
Alegerea adecvată a catalizatorului, în corelaţie cu celelalte condiţii de proces, determină selectivitatea optimă a procesului, în sensul minimalizării reacţiilor secundare. Reacţiile secundare pot conduce la alţi derivaţi, în afara produsului dorit, şi la produşi de destrucţie. Astfel, în cazul *o*-xilenului sînt posibile 7 reacţii, reacţia principială find cea de formare a ftalonitrilului :

1. 

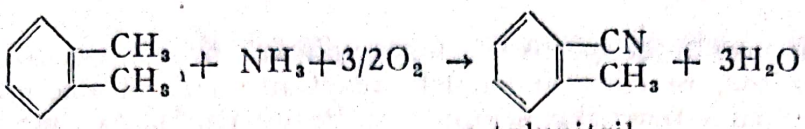
ftalonitril

2. 

ftalimidă

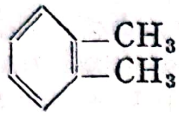
3. 

benzonitril

4.  + $3H_2O$

o-tolunitril

5. + $21/2O_2 \rightarrow 8CO_2+5H_2O$

6.  + $13/2O_2 \rightarrow 8CO+5H_2O$

7. $2NH_3+5/2O_2 \rightarrow 2NO+3H_2O$

Influența sistemului catalitic utilizat asupra distribuției produselor de amonooxidare rezultă din tabelele 7.37 [151] și 7.38 [146].

Tabelul 7.37

Influența catalizatorului asupra distribuției produselor de amonooxidare a *o*-xilenului (t=400°C, raport molar *o*-xilen/O_2/NH_3=1/5/25, viteză spațială 6 000 h^{-1})

Catalizatorul (pe suport Al_2O_3 activat)	Conversia *o*-xilenului, %	Randamentul în produse, mol %			
		Ftalonitril	Ftalimidă	*o*-Tolunitril	Benzonitril
5% V_2O_5	79	22	0,6	8	7
5% V_2O_5+9,6% K_2SO_4	90	35	0,1	6	5
5% V_2O_5+0,3% MoO_3	79	27	0,9	8	7

Tabelul 7.38.

Influența catalizatorilor asupra distribuției principalelor produse ale amonooxidării *o*-xilenului (t=450°C; NH_3/*o*-xilen=16; O_2/*o*-xilen=4; timp contact=1,1 s)

Compoziția catalizatorului, % greutate (diferența reprezintă Al_2O_3)	Randamentul raportat la *o*-xilenul din alimentare		
	Ftalonitril, mol %	Ftalimidă, mol%	CO_2, C %
10% V_2O_5	36,3	20,7	20,5
5% V_2O_5+5% Bi_2O_3	40,2	13,5	19,9
5% V_2O_5+5% WO_3	43,0	12,1	8,3
5% V_2O_5+5% Sb_2O_3	52,6	10,2	7,2
5% V_2O_5+10% Sb_2O_3	55,3	8,4	8,2
10% V_2O_5+5% Cr_2O_3	38,2	15,3	12,8
3% V_2O_5+3% MoO_3+2% K_3PO_4	28,1	7,4	17,0
5% V_2O_5+2% K_3PO_4	44,7	15,5	21,3

Un aspect important legat de activitatea catalizatorului este mărimea suprafeței sale de contact.

Studiind amonooxidarea alchilaromaticelor, Hadley [149] a găsit că pentaoxidul de vanadiu pe silice, cu suprafață specifică de aproximativ 5—20 m^2/g, este cel mai eficient. Eficiența scăzută apărută după limita

superioară a valorii suprafeței specifice a fost explicată prin existența unor pori fini în catalizator, în care moleculele reactante pot rămîne un timp suficient pentru apariția reacțiilor secundare. Pe de altă parte, sub limita de 3 m^2/g reacția este mult prea lentă.

7.7.4.2. Influența temperaturii

Temperaturile la care se desfășoară procesele de amonoliză oxidativă se situează în intervalul 250—500°C, temperatura optimă fiind stabilită pe baza corelației cu celelalte variabile (timpul de contact și raportul molar al reactanților).

În cazul obținerii ftalonitrilului din *o*-xilen, în prezența amestecului binar $V_2O_5+Sb_2O_3$ pe alumină [146], temperatura optimă este de 450°C (fig. 7.40).

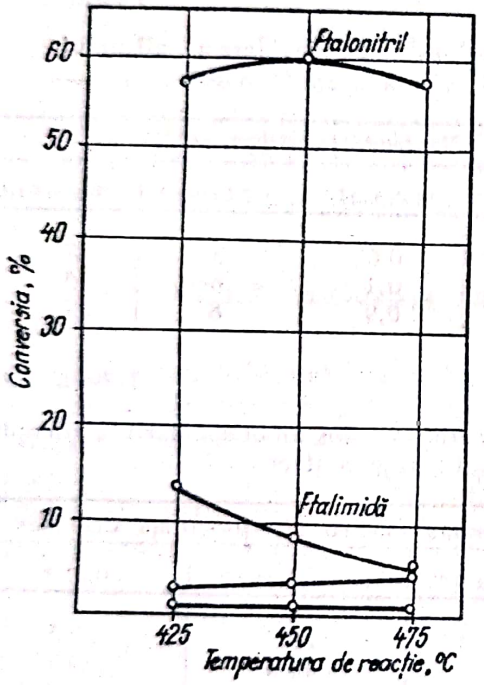


Fig. 7.40. Influența temperaturii asupra procesului de amonooxidare a *o*-xilenului (timp de contact 2 s; NH_3/*o*-xilen = 30; O_2/*o*-xilen = 3).

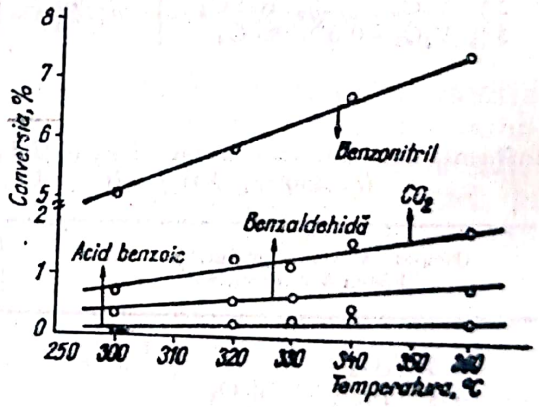


Fig. 7.41. Influența temperaturii asupra conversiei toluenului (timp de contact 3s; NH_3/toluen = 4/1).

Temperatura optimă de amonooxidare a toluenului pe catalizator $V_2O_5—P_2O_5/\alpha—Al_2O_3$ este de 480°C, în condițiile raportului molar de toluen/$NH_3/O_2/H_2O$ = 1/7,17/1,03/6,08 [150].

Influența temperaturii asupra compoziției produsului de reacție la amonooxidarea toluenului în prezență de vanadat de staniu este ilustrată în figura 7.41 [152].

7.7.4.3. Influența raportului molar al reactanților

Creșterea raportului molar oxigen/hidrocarbură determină scăderea selectivității. Astfel, în cazul *o*-xilenului creșterea acestui raport a avut ca rezultat creșterea conversiei globale, dar în favoarea produselor secundare. Din punct de vedere tenhologic, devine necesară operarea cu cea mai mică cantitate de oxigen care să asigure însă un randament acceptabil pe trecere, *o*-xilenul netransformat fiind apoi recirculat. Amonooxidarea toluenului se realizează la un raport molar optim oxigen/toluen egal cu 1,08, adică mai mic chiar decît cel stoichiometric.

Creșterea raportului molar amoniac/hidrocarbură favorizează conversia în nitril (fig. 7.42 și 7.43) [146, 152].

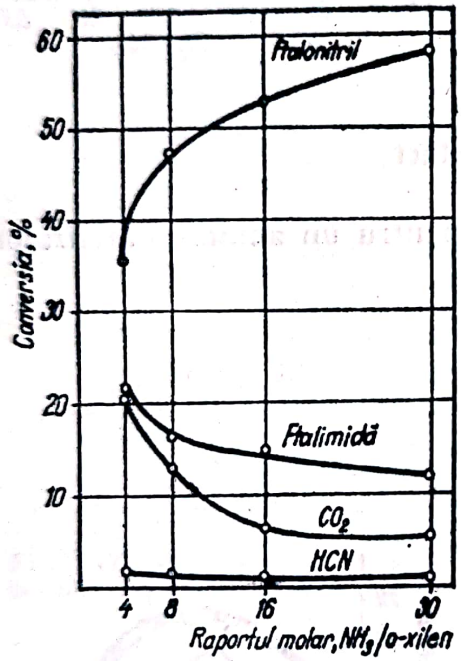


Fig. 7.42. Influența raportului molar NH_3/*o*-xilen asupra conversiei *o*-xilenului (t=45°C, timp contact=1,4 s; O_2/*o*-xilen=4; catalizator oxizi de vanadiu și stibiu).

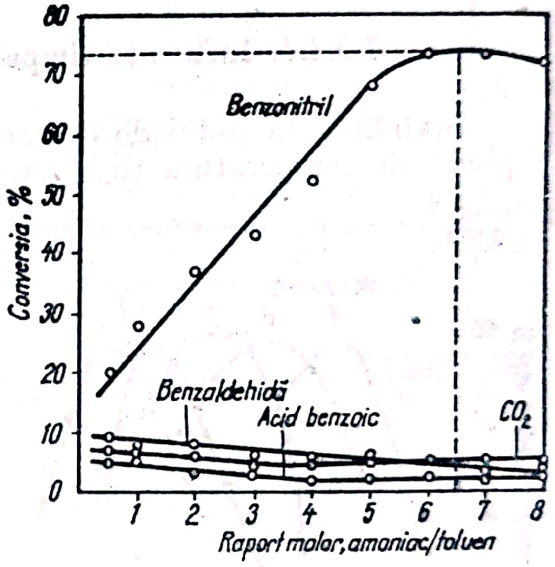


Fig. 7.43. Influența raportului molar NH_3/toluen asupra conversiei toluenului (t=300°C; timp contact=3s; catalizator vanadat de staniu).

Pentru amonooxidarea toluenului cu amestec de oxigen și brom, ca agent de oxidare, în prezență de $\gamma-Al_2O_3$, în intervalul de temperatură 330—375°C, s-a propus o ecuație cinetică de forma [145]:

$$r = \frac{dp_{BN}}{d(V/F)} = 6{,}6 \cdot 10^{-4} \exp(-8000/RT) p_T^{0,3} p_{NH_3}^{0,3} p_{O_2}^{1,5} p_{Br_2}^{0,3} \qquad (7.34)$$

în care: p_i—reprezintă prsiunea parțială a componentului i;
V—volumul de catalizator;

F—debitul de alimentare cu amestec de reacție.

Subscriptele BN și T se referă la benzonitril și, respectiv, toluen.

S-a observat că introducerea unor mici cantități de brom determină creșterea randamentului în benzonitril (fig. 7.44).

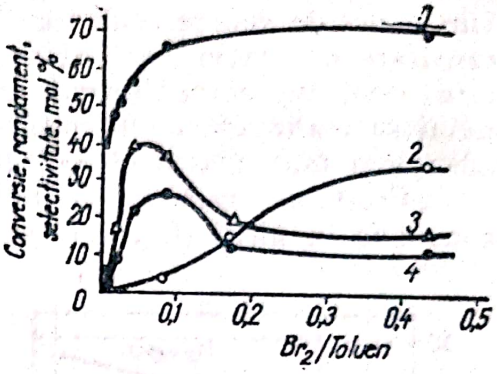


Fig. 7.44. Influența raportului molar Br_2/toluen asupra conversiei toluenului *(1)*, randamentului în bromură de benzil *(2)*, selectivității față de benzonitril *(3)* și randamentului în benzonitril *(4)*.

7.7.4.4. Influența timpului de contact

Stabilirea timpului de contact optim, pentru un anumit catalizator depinde de temperatură (fig. 7.45 și 7.46).

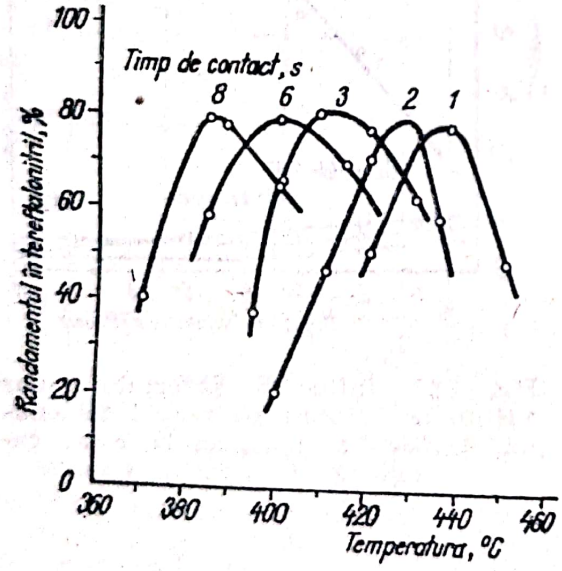


Fig. 7.45. Influența temperaturii și timpului de contact asupra randamentului în tereftalonitril, la amonooxidarea *p*-xilenului. (catalizator: 6% P_2O_5 pe alumină).

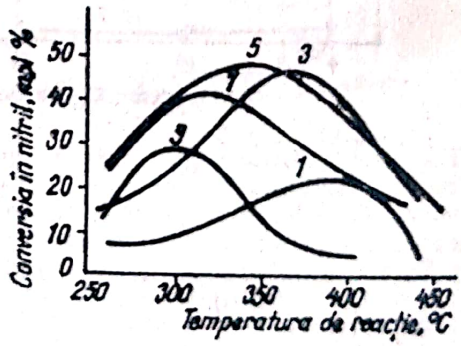


Fig. 7.46. Influența temperaturii și a timpului de contact asupra randamentului în benzonitril la amonooxidarea toluenului (cifrele indică timpul de contact, în secunde).

Pentru fiecare curbă se remarcă existența unui maxim care corespunde temperaturii optime la un anumit timp de contact.

7.7.5. TEHNOLOGIA AMONOLIZEI OXIDATIVE

Studiul factorilor care influențează procesul de amonooxidare indică utilizarea în tenhologie a unor rapoarte mari amoniac/hidrocarbură și rapoarte mici oxigen/hidrocarbură (apropiate de valoarea stoichiometrică). Recircularea reactanților netransformați și a intermediarilor permite obținerea unor randamente globale satisfăcătoare. Schema de operație a unui astfel de proces, pentru cazul amonooxidării *o*-xilenului este prezentată în figura 7.47. [146].

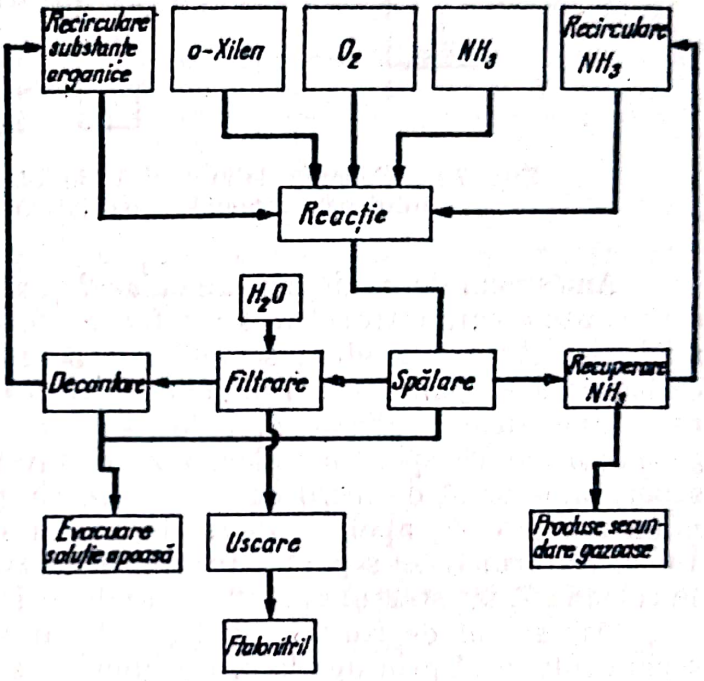


Fig. 7.47. Schema de operații pentru amonooxidarea *o*-xilenului.

Produsele de reacție care ies din reactor sînt spălate continuu cu o soluție apoasă care provine de la decantare. Suspensia obținută este filtrată, iar ftalonitrilul obținut solid este spălat și uscat. După trecere prin coloana de spălare, amoniacul este separat de produsele gazoase secundare și recirculat. Fitratul trece printr-un decantor unde se separă stratul organic de soluția apoasă. Stratul organic se recirculă, iar soluția apoasă, după separarea ftalimidei, este recirculată la coloana de spălare.

Efectele termice deosebit de ridicate ale reacțiilor de amonooxidare ridică probleme importante de eliminare eficientă a căldurii. Se recomandă folosirea reactoarelor în strat fluidizat sau în strat fix, multitubulare, cu diametre foarte mici ale țevilor.

7.7.5.1.1. Tehnologia obținerii izoftalonitrilului. În Japonia și S.U.A., se aplică o tehnologie relativ nouă de obținere a izoftalonitrilului, prin amonooxidarea *m*-xilenului [153], conform schemei prezentate în figura 7.48

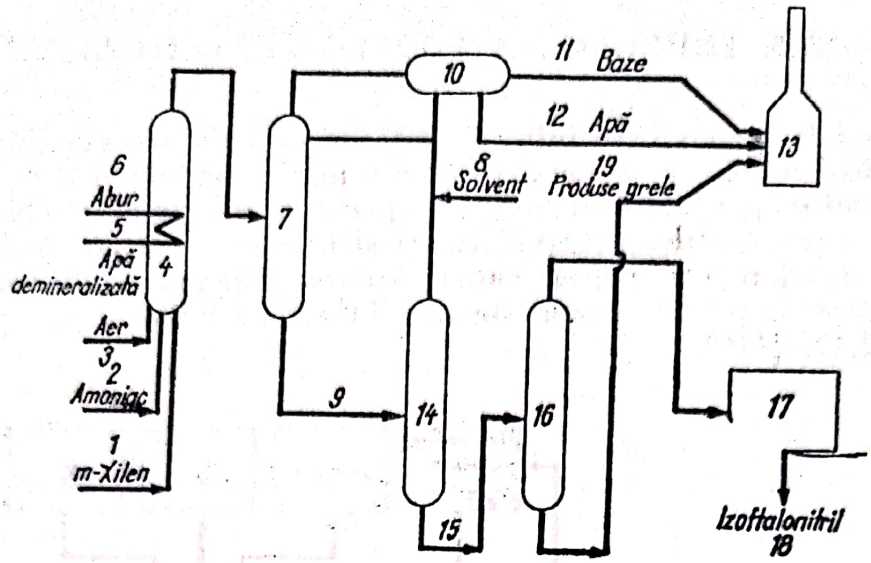


Fig. 7.48. Schema tehnologică de obținere a izoftalonitrilului prin amonoliza oxidativă a *m*-xilenului.

Amestecul de *m*-xilen *1*, amoniac *2* și aer *3* se introduce în reactorul *4* care conține catalizatorul în strat fix. Se formează izoftalonitril alături de mici cantități de produse secundare: benzonitril, *m*-tolunitril, bioxid de carbon și acid cianhidric. Temperatura în reactor se reglează prin evaporarea apei demineralizate *5*. Coloana se încălzește cu abur *6*. Amestecul gazos format se spală în coloana *7* cu solvent *8*. Din blazul coloanei se separă amestecul de nitril cu solvent *9*, iar pe la partea superioară se elimină gazele care, apoi, se răcesc în scopul separării vaporilor de solvent. În separatorul *10* se separă solventul de stratul apos ; solventul se recirculă în coloana *7*, iar stratul apos *12* și gazele de ieșire *11* trec la ardere *13*.

Amestecul de izoftalonitril și solvent *9* trece la coloana *14* unde se separă solventul prin distilare. Reziduul *15* se supune rectificării în coloana *16*. Produsul de vîrf al acestei coloane este izoftalonitrilul *18* care se răcește, obținîndu-se sub formă de solzi și se ambalează *17*.

Reziduul cu punct de fierbere ridicat, *19* din coloana *16*, trece la ardere și, în acest mod, întregul proces se desfășoară fără formare de reziduuri toxice.

BIBLIOGRAFIE

1. Popescu A. Angelescu E., *Procese catalitice în chimia hidrocarburilor*, Ed. didactică și pedagogică, București, 1976.
2. Groggins P.H., *Unit. processes in organic synthesis*, McGraw Hill, 1958.
3. Küko I.I., *Him. Prom.*, 1, 13, 1975.
4. Wisniowski K., *Chemik*, 25, (11—12), 426, 1972.

Scanned with OKEN Scanner

5. Dolgaev A.A., Kamukin N.M., Polataiko R.I., *Him. Prom.*, 9, 657, 1966.
6. Maux R., *Hydrocarbon Processing*, 3, 90, 1976.
7. Bixel J.C., Drayer D., *Ind. Eng. Chem Process Des and Develop.*, 5 (4), 376, 1966.
8. Drayer D.E., *Hydrocarbon Processing*, 5, 143, 1971.
9. Nyberg K., *Org. Electrochem.*, 705, 1973.
10. Ahmad S.I., Ibrahim S.H., Kuloor N.R., *Indian J. Technol.*, 9, 251, 1971.
11. Germain J.E., Laugier R., *C. r. Acad. Sci.*, C-276, 5, 371, 1973.
12. Heck R.F., Patent S.U.A., Nr. 3718629/1973, *Express Informatia, Prom. Org. Sintez*, 44, 18, 1973.
13. Brandt B.B., Mahmudov T.M., Perazici D.I., Sokolova A.I., Hailov V.S., *Him. Prom.*, 11, 893, 1967.
14. Sharma V.K., Bhattacharyya S.K., *Indian J. Technol.*, 14 (10), 488, 492, 1976.
15. Lodaya K.D., Tijoriwala A.H., Chivate M.R., *Indian J. Technol.*, 4, 36, 1976.
16. van der Wiele P.J., *J. Catal.*, 39 (3), 437, 1975.
17. Radhakrishnamurti P.S., Mahapatro S.N., *Indian J. Chem.*, 14 A, 478, 1976.
18. Srinivasan B., Chandalia S.B., *Indian J. Technol.*, 9 (9), 274, 1971.
19. Herten J., Froment G.F., *Ind. Eng. Chem. Process and Develop.*, 7 (4), 516, 1968.
20. Satterfield Ch.N., Loftus J., *Ind. Eng. Chem. Process and Develop.*, 4 (1), 102, 1965.
21. Hceian H.E., Samter L.N., Mak N.E., *Him. Prom.*, 5, 344, 1975.
22. Alexandrov V.N., Ghitis S.S., Golubev G.C., Pankova N.A., *Him. Prom.*, 5, 336, 1965.
23. Cervinski K.A., Ivanov A.M., Nikitina L.A., *Him. Prom.*, 10, 742, 1963.
24. Galstian G.A., Yacobi V.A., Tarascenko A.B., Galstian T.M., *Neftehimia*, 15 (4), 575, 1975.
25. Stefanova A.D., Iotov F.I., Dimitrov D.I., *Neftehimia*, 15 (4), 582, 1975.
26. Yoshida K., Horie T., *J. Jap. Petrol. Inst.*, 18 (2), 90, 1975; *Express Informatia, Prom. Org. Sintez.*, 31, 10, 1975.
27. Narhdani K.M., Chandalia S.B., *Indian Chem. Eng.*, 11 (3), 101, 1969.
28. Cervinskii K.A., Nedosenko L.V., *Him. Prom.*, 9, 658, 1970.
29. Pokrovskaia I.E., Sinovici I.D., Platonov V.M., Sobolev O.B., Razbaeva G.M., Smakova I.B., Ulițkaia N.V., *Neftehimia*, 15 (4), 568, 1975.
30. Kondratov V.K., Rusianova N.D., *Him. Prom.*, 6, 422, 1972.
31. Haase R., Patent R.D.G., Nr. 99565, 1973; *Express Informatia. Prom. Org. Sintez.*, 20, 31, 1975.
32. Matuura R., Yoshimura S., Asanuma I., ș.a., Patent Jap., Nr. 51-113858; *Express Informatia. Prom. Org. Sintez.*, 8, 21, 1978.
33. Liapkin A.A., Andreikov E.I., *Neftehimia*, 15 (4), 579, 1975.
34. Liapkin A.A., Rusianova N.D., Andreikov E.I., *Neftehimia*, 14 (2), 250, 1974.
35. Peterson H.J., Stuart A.P., William D., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. and Develop.*, 3 (3), 200, 1964.
36. Andrulis R.J., Dewar M.J.S., *J. Amer. Chem. Soc.*, 88 (23), 5483, 1966.
37. Kamneva A.I., Zaharova V.I., Piterskii L.N., Seleznev V.A., Artemov A.V., *Neftehimiia*, 15 (3), 403, 1975.
38. Subramanian P., Murthy M.S., *Ind. Eng. Chem. Process Des. and Develop.*, 11 (2), 242, 1972; idem, 13 (2), 112, 1974.
39. Subramanian P., Murthy M.S., *Chem. Eng. Sci.*, 29 (1), 25, 1974.
40. Brooks J.D., *J. Appl. Chem.*, 5, 250, 1955.
41. Pokrovskaia I.E., Meniailo A.T., Rîjankova A.K., Dudnik G.N., Silinikova A.G., *Him. Prom.*, 6, 417, 1975.
42. Fudjita I., Suga T., Patent jap., Nr. 49-36702/1974, *Express Informatia Prom. Org. Sintez*, 23, 13, 1975.
43. Radhakrishnamurti P.S., Rama K.P., *Indian. J. Chem.*, 11, 1003, 1973.
44. Sharma L.D., Gupta R.C., Shrivastava S.P., *Indian J. Chem.*, 13, 978, 1975.
45. Sharma D.N., *Indian J. Chem.*, 11, 756, 1973.
46. Varagnat J., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. and Develop.*, 15 (3), 212, 1976.

Scanned with OKEN Scanner

131. Hizikata M., *CEER. Chem. Econ. and Eng. Rev.*, 9 (11), 32, 26, 1977; *Express Informatia, Prom. Org. Sintez.*, 31, 19, 1978.
132. Banciu A.S., *Revista de Chimie*, 4, 16, 1965.
133. Banciu A.S., *Chem. Proc. Eng.*, 48 (1), 31, 1967.
134. Pujado P.R., Salazar J.R., Berger C.V., *Hydrocarbon Process.*, marte 91, 1976.
135. Pokrovskaia I.E., Pavlov G.P., Ashikhmin A.G., Zavorovțov V.I., Vorobieva V.A., Tiurikhova C.A., Rijankova A.K., Mishina L.S., Lapidus V.L., *Int. Chem. Eng.*, 18 (1), 100, 1978.
136. Olzinger A., *Chem. Eng.*, 82 (12), 50, 1975.
137. a) Graham J.J., *Chem. Eng. Progress*, 66, (9), 54, 1970.
b) Landau R., Harper H., *Chem. Ind.*, 30, 1143, 1961.
138. a) Gurevici D.A., *Him. Prom.*, 9, 647, 1967.
b) Carberry J.J., White D., *Ind. Eng. Chem.*, 61 (7), 27, 1969.
139. Velea I., Mihail R., *Tehnologia sintezei monomerilor*, Ed. Tehnică, București, 1966.
140. Trofimov V.J., Levkov I.L., Jakubson A.M., *Him. Prom.*, 3, 192, 1973.
141. Maggioni P., Minisci F., *Chim. e ind.*, 59 (4), 239, 1977.
142. Varagnat J., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. and Develop.*, 15 (3), 212, 1976.
143. Koop,man H., Patent R.F.G., 1116209 (1962); C.A., 57, 13695, 1963.
144. Yoshio K., Shigenobu S., Yasuo K., Kimio T., *J. Jap. Petrol. Inst.*, 18 (1), 13, 1975; *Express Informația., Prom. Org. Sintez*, 47, 1, 1975.
145. Yoshio K., Yasuo K., Masayoshi A., Kentaro H., Kimio T., *J. Jap. Petrol. Inst.*, 18 (3), 179, 1975; *Express Informatia-Prom. Org. Sintez*, 47, 3, 1975.
146. Ștefani G., *La Chimica e l'Industria*, 54 (11), 984, 1972.
147. Sakuyama S., Oda K., Ohara T., *Chem. Eng. Progr.*, 60 (9), 48, 1964.
148. Dickason A.F., Patent S.U.A., No. 3987078/1976; *Express Informatia-Prom. Org. Sintez*, 21, 15, 1977.
149. Hadley D.J., *Chem a Ind.*, 8, 238, 1961.
150. Tijoriwala A.H., Chivate M.R., *Chem. Age India*; 28 (7), 541, 1977; *Express Informatia-Prom. Org. Sintez*, 26 (1), 1978.
151. Ogata Y., Sakanishi K., *Chem a Ind.*, 49, 2055, 1966.
152. Lodaya K.D., Tijoriwala A.H., Chivate M.R., *Indian J. Technol.*, 14, 36, 1976.
153. * * * *Hydrocarbon Process.*, 56 (11), 174, 1977.

Scanned with OKEN Scanner

8. ESTERIFICAREA

8.1. ASPECTE GENERALE

Esterii organici sînt compușii rezultați prin substituirea hidrogenului ionizabil dintr-un acid cu un radical organic.

Principalele metode pentru sinteza esterilor sînt [1—7]:

— reacția dintre un acid și un alcool,

$RCOOH + R'OH \rightarrow RCOOR' + H_2O$;

— reacția dintre o sare organică și o halogenură,

$RCOOM + R'X \rightarrow RCOOR' + MX$;

— reacția dintre o clorură acidă și un alcool,

$RCOCl + R'OH \rightarrow RCOOR' + HCl$;

— reacția dintre o anhidridă și un alcool,

$(RCO)_2O + R'OH \rightarrow RCOOR' + RCOOH$;

— reacția dintre o amidă și un alcool,

$RCONH_2 + R'OH \rightarrow RCOOR' + NH_3$;

— reacția dintre un nitril și un alcool,

$RCN + R'OH + HCl \rightarrow RCOOR' + NH_4Cl$;

— reacția dintre un ester și un alcool, cu formarea unui nou ester (alcooliză),

$RCOOR'' + R'OH \rightarrow RCOOR' + R''OH$;

— reacția dintre un ester și un acid (acidoliză),

$RCOOR'' + R'COOH \rightarrow RCOOR' + R''COOH$.

Alte metode, cu aplicabilitate mai restrînsă, includ transformarea unor aldehide în esterii corespunzători [8—10] sau reacția dintre o halogenură și o anhidridă mixtă [11].

O tratare detaliată a diferitelor metode de esterificare utilizate în sinteza organică aparține lui Bărbulescu și colab. [1].

Esterii aromatici își găsesc numeroase utilizări în industria de sinteză organică și industria maselor plastice.

Benzoatul de benzil se folosește în industria cosmetică [12—14], în unele preparate farmaceutice [15—18] și insectifuge [19—21]. Se citează, de asemenea, utilizarea benzoatului de benzil ca aditiv în procesul de vopsire a țesuturilor de bumbac și poliesterice [22, 23].

Scanned with OKEN Scanner

Esterii acidului p-aminobenzoic se utilizează în medicină ca anestezice locale. Principalii reprezentanți sînt următorii:

— esterul etilic (anestezina);
— esterul β-dietilaminoetilic (novocaina);
— esterul 3-dietilamino-2, 2'-dimetilpropilic (larocaina);
— esterul 4-dimetilamino-3-metil-2-butiric (tutocaina);
— esterul 2-dietilamino-4-metil-pentilic (pantesina).

Acetatul de benzil, salicilatul de amil și salicilatul de metil prezintă importanță pentru industria cosmetică.

Esterii ftalici se folosesc în industria materialelor plastice. O pondere deosebită o au esterii acidului tereftalic, materii prime pentru obținerea fibrelor poliesterice. Esterii anhidridei ftalice sînt plastifianți importanți în prelucrarea diferiților polimeri [24]:

— acetat de celuloză (dimetil- și dietilftalat),
— nitroceluloză (dibutilftalat),
— policrorură de vinil (dioctilftalat, esteri ai alcoolilor primari normali C_7—C_9).

Esterii dialilici ai acizilor ftalici își găsesc largi utilizări în obținerea unor polimeri termostabili și a unor compoziții poliesterice folosite la confecționarea aparaturii electronice, a unor părți de instalații chimice, dispozitive electroizolante și optice etc [25, 26].

8.2. SOLVENȚI ȘI CATALIZATORI DE ESTERIFICARE

Esterificarea se poate efectua catalitic sau necatalitic, cu sau fără solvent. Esterificarea necatalitică se aplică în cazul alcoolilor și acizilor carboxilici cu volatilitate mică, care nu se descompun la temperaturi ridicate. De exemplu, acidul tereftalic se poate esterifica cu metanol în absența catalizatorilor, la temperaturi și presiuni ridicate (150—300°C, 20—130 at).

În general, catalizatorii de esterificare au caracter acid. Cei mai utilizați sînt acizii minerali (H_2SO_4, HCl, H_3PO_4), derivații sulfonici ($ArSO_3H$), sărurile acide și rășinile schimbătoare de ioni (tabelul 8.1). Se utilizează, de asemenea, fosfatul sau trifluorura de bor [39], sărurile metalice anhidre ($CuSO_4$, $FeSO_4$, $ZnSO_4$, $MnSO_4$, $K_2S_2O_7$, $CoSO_4$, $NiSO_4$), cloruri acide ($SOCl_2$, CH_3COCl) [1], sulfoclorurile aromatice (*p*-toluensulfoclorura, *p*-clorbenzensulfoclorura) [34].

Pentru reacția dintre o halogenură de alchil și sarea alcalină a unui acid carboxilic s-a propus utilizarea unor combinații pe bază de sulf, seleniu, telur, fosfor, arsen, stibiu, cu adaos de ioduri organice sau anorganice în scopul măririi activității catalitice, care corespund formulelor generale [51]:

R_2Y, unde Y=S, Se, Te;
R_3Z, unde Z=P, As, Sb;
$[R_4P]_mY$, unde m=1—3; Y=—COR, —SO_3R, —F, —Cl, —Br, —CN, —OCN, =SO_4, —HSO_4, ≡ PO_4, = HPO_4, — H_2PO_4, — NO_3, $R_1(COO)_2$; R și R_1 reprezintă radicali alchil, cicloalchil, aril.

Tabelul 8.1.

Reacții de esterificare

Reactanții	Catalizatorul, (mediul de reacție)	Produsul	Bibliografie
Acid benzoic + 2—butanol	H_2SO_4 și site moleculare 5A	Benzoat de 2-butil	27
Acid benzoic + alcool benzilic	—	Benzoat de benzil	28
Benzoat de sodiu + clorură de benzil	(etilenglicol)	Benzoat de benzil	29
Benzoat de sodiu + clorură de benzil	Trietilamină	Benzoat de benzil	30,31
Acid benzoic + clorură de benzil	EDTA	Benzoat de benzil	32
Salicilat de sodiu + clorură benzil	Dimetilsulfoxid	Salicilat de benzil	33
Acid salicilic + alcooli amilici	*p*-Toluensulfoclorură, *p*-clorbenzensulfoclorură	Salicilații de amil corespunzători	34
Acid salicilic + alcooli alifatici	Rășini schimbătoare de ioni, (xilen)	Esterii corespunzotiri	35
Acizi carboxilici aromatici + + alcool benzilic	Rășini schimbătoare de ioni, Zeokarb 225	Esterii corespunzători	36
Acizi carboxilici aromatici + + alcooli	$BF_3(C_2H_5)_2O$	Esterii corespunzători	37
Acid benzoic + etilenglicol	ZnO	Benzoat de 2-hidroxietil	38
Anhidridă ftalică + alcool alilic	Rășini schimbătoare de ioni, (benzen)	Dialilftalat	39
Anhidridă ftalică + glicerină	Cationit siliconic	Esterul corespunzător	40
Anhidridă ftalică + 2-etilhexanol	TiO_2	Monoesterul corespunzător	41
Acid tereftalic + alcooli	—	Esterii corespunzători	42—48
Acizi carboxilici aromatici + + alcooli	$FeCl_3$	Esterii corespunzători	49
Monoftalat de 2-etilhexil + + 2-etilhexanol	Tetrabutoxititan	Diftalat de 2-etilhexil	50

Iodurile folosite ca adaosuri anorganice (ioduri ale metalelor alcaline) sau organice (ioduri de alchil, cicloalchil, arilalchil, alchilcicloalchil C_1—C_8) trebuie să fie solubile în mediul de reacție.

Trietilamina s-a dovedit a fi un catalizator eficient pentru obținerea esterilor din halogenuri și săruri ale acizilor carboxilici, randamentele fiind sensibil îmbunătățite prin adăugare de iodură de sodiu (tabelul 8.2) [52].

În prezența trietilaminei s-a obținut benzoat de benzil din clorură de benzil și benzoat de sodiu cu randament aproape cantitativ, în condiții relativ blînde (temperatură 100°C, durată 6 ore)[30, 31].

Tabelul 8.2.

Efectul adaosului de iodură de sodiu asupra randamentului unor reacţii de esterificare catalizate de trietilamină

Clorura	Sarea de sodiu	Temperatura, °C	Randamentul, %	
			$N(C_2H_5)_3$	$N(C_2H_5)_3+NaI$
Clorură de metil	Benzoat	75	87	96
	Salicilat	100	60	98
Clorură de *n*-butil	Benzoat	150	17	85
	Salicilat	175	18	92
Clorură de alil	Benzoat	100	93	93
	Salicilat	125	15	87
Clorură de benzil	Benzoat	100	86	89
	Saliciltat	125	90	89

Dintre catalizatorii pe bază de titan: $TiCl_4$, $TiO_2 \cdot xH_2O$, $Ti(OR)_4$, cel mai activ pentru esterificare s-a dovedit gelul de bioxid de titan obţinut prin tratarea $TiCl_4$ cu amoniac [41].

Prezenţa clorurii de zinc îmbunătăţeşte acţiunea catalitică a acizilor, iar adăugarea clorurii de calciu facilitează separarea stratului apos [4].

În funcţie de natura catalizatorului şi reactanţilor, esterificarea se desfăşoară în sistem omogen sau în sistem eterogen. Cataliza cu răşini schimbătoare de cationi (Dowex 50W—X8, Amberlite IR—120, Zeokarb 225, Vofatit KPS—200 etc.) se încadrează în acest ultim caz. Utilizarea drept catalizator a unei răşini schimbătoare de ioni prezintă o serie de avantaje faţă de cataliza omogenă cu electroliţi dizolvaţi [53—72]:

— catalizatorul poate fi separat cu uşurinţă de produsele de recaţie prin decantare sau filtrare;

— este posibilă operarea continuă;

— puritatea produsului este mai ridicată, datorită minimalizării sau chiar eliminării reacţiilor secundare;

— există posibilitatea izolării intermediarilor de reacţie.

Neajunsurile schimbătorilor de ioni, stabilitatea termică mică şi costul mai ridicat comparativ cu electroliţii sînt compensate de avantajele menţionate şi de posibilitatea folosirii lor repetate.

Tanabe şi Saito [10] au studiat efectul catalitic al oxizilor metalelor alcalino-pămîntoase în reacţia de transformare a benzaldehidei în benzoat de benzil. Activitatea catalitică a acestora, situată în ordinea $MgO < CaO \ll SrO \ll BaO$, este în strînsă corelaţie cu bazicitatea suprafeţei. S-a stabilit, de asemenea, scăderea activităţii catalitice la adăugarea de fenol, acid benzoic sau piridină.

Pentru creşterea randamentului reacţiilor de esterificare a acizilor cu alcooli, apa de reacţie se îndepărtează pe măsura formării sale prin distilare azeotropă (cu benzen, toluen, xilen, derivaţi halogenaţi sau cu alcoolul în exces). În cazul sistemului metanol-apă, care nu este azeotrop,

antrenarea apei nu se poate realiza total cu metanolul în exces și nici cu alți solvenți, ca benzenul, toluenul, ciclohexanul [73]. Prepararea esterilor metilici se realizează cu bune rezultate în mediu de clorură de metil sau diclormetan, ca solvenți [74, 75].

8.3. FACTORII CARE INFLUENȚEAZĂ ESTERIFICAREA

8.3.1. FACTORI TERMODINAMICI

Esterificarea acid carboxilic-alcool este o reacție de echilibru:

$$RCOOH + R'OH \rightleftharpoons RCOOR' + H_2O$$

$$K = \frac{[RCOOR'][H_2O]}{[RCOOH][R'OH]} \qquad (8.1)$$

Valorile constantelor de echilibru sînt în general mici. De exemplu, pentru esterificarea acidului salicilic cu metanol $K=0{,}906$ [73].

Deplasarea echilibrului în sensul formării esterului poate fi realizată prin utilizarea unui exces dintr-un reactant (de obicei alcoolul), îndepărtarea continuă a unuia din produșii de reacție prin distilare azeotropă sau îndepărtarea apei cu ajutorul unui agent de deshidratare.

8.3.2. FACTORI CINETICI

Procesul de esterificare este influențat în principal de raportul molar al reactanților, temperatura și durata de lucru, natura și cantitatea de catalizator, natura solventului, factorii de transfer de masă.

8.3.2.1. Influența raportului molar al reactanților

Efectul raportului molar al reactanților asupra conversiei în cazul esterificării acidului benzoic și, respectiv, acidului salicilic cu metanol este ilustrat în figurile 8.1 și 8.2 [72, 73].

Se observă creșterea sensibilă a conversiei cu creșterea raportului molar alcool/acid.

S-a stabilit, de asemenea, dependența liniară a constantei de viteză de raportul molar al reactanților, B, [72, 76, 77] (fig. 8.3).

La esterificarea în prezența cationiților, excesul de alcool creează condiții favorabile pentru umflarea rășinii și accelerarea reacției [78], în timp ce excesul de acid determină scăderea vitezei de reacție [61].

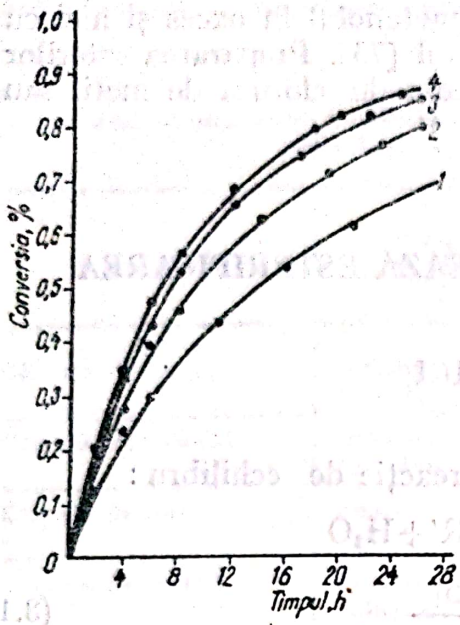


Fig. 8.1. Efectul raportului molar metanol/acid benzoic asupra conversiei (catalizator Dowex 50W—X8, $t=60°C$). Raport molar: 10,0 (curba *1*); 15,0 (curba *2*); 21,4 (curba *3*); 25,0 (curba *4*).

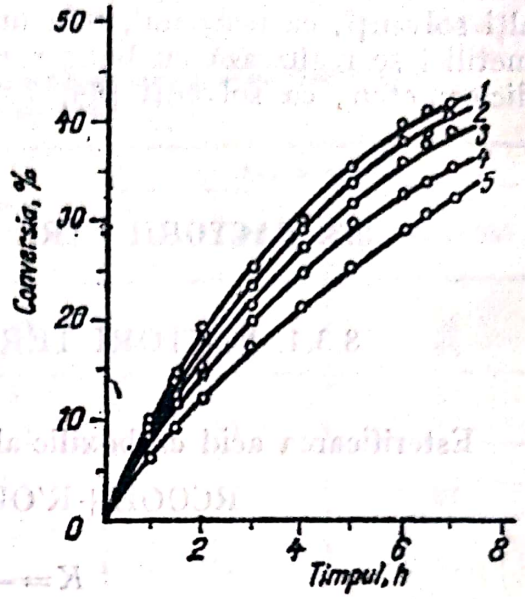


Fig. 8.2. Efectul raportului molar al reactanților asupra conversiei în reacția de esterificare a acidului salicilic cu metanol (catalizator H_2SO_4, $t=65°C$). Raport molar: 20 (curba *1*); 16 (curba *2*); 12 (curba *3*); 8 (curba *4*); 6 (curba *5*).

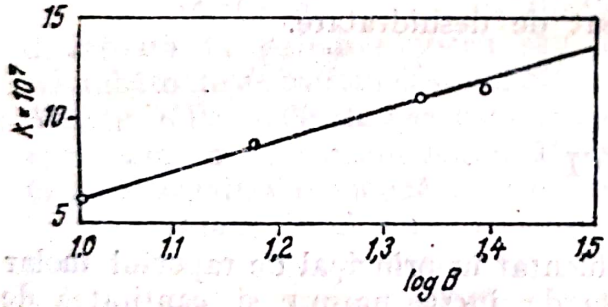


Fig. 8.3. Efectul raportului molar asupra constantei vitezei de reacție la esterificarea acidului benzoic cu metanol.

Studiind reacția de esterificare a anhidridei ftalice cu metanol, într-un reactor semicontinuu, Zahed Hussain și Kamath [77] au stabilit situarea raportului molar optim alcool/anhidridă între 5 și 6. Sub valoarea 5 reversibilitatea reacției determină scăderea conversiei, în timp ce rezultatele obținute cu valori mai mari decît 6 nu justifică folosirea unui exces prea mare de alcool. Pe de altă ăparte, datorită vitezei de distilare mai mici la raport molar 5, se recomandă operarea la raport molar 6.

8.3.2.2. Influența naturii și cantității de catalizator

Natura și concentrația catalizatorului influențează randamentul în produs dorit și durata reacției. În tabelul 8.3 sînt prezentate rezultatele obținute la esterificarea acidului tereftalic cu etilenglicol, în prezența diverșilor catalizatori.

Tabelul 8.3.

Influența naturii și cantității de catalizator asupra conversiei la esterificarea acidului tereftalic cu etilenglicol (t=200—205°C; etilenglicol/acid tereftalic=4)

Catalizatorul		Conversia %
Denumirea	% greutate față de acidul tereftalic	
Acid sulfuric 96%	0,1	91
Acid sulfuric 96%	0,3	89
Acid sulfotereftalic	0,2	90
Acid sulfoizoftalic	0,3	90
Acid sulfosalicilic	0,2	91
Tetrabutoxititan	0,2	91
Dibutilftalat de staniu	0,5	89

S-a stabilit că, la aceeași concentrație în greutate a catalizatorului, eficacitatea variază în ordinea:

acid sulfuric > acizi sulfoftalici > acid sulfosalicilic.

La concentrații egale de catalizator, exprimate însă în echivalenți atom gram de hidrogen legați de grupa sulfonică, ordinea eficacității este:

acizi sulfoftalici > acid sulfosalicilic > acid sulfuric

Deși în prezența acizilor tari viteza de reacție este foarte mare, utilizarea acestora în tehnologie este contraindicată datorită favorizării reacțiilor secundare de deshidratare a etilenglicolului. În acest caz se indică catalizatori cu activitate medie, care măresc moderat viteza de reacție, de 3—4 ori, și asigură o calitate corespunzătoare a polietilentereftalatului (acid antimonic, combinații organometalice) [79].

Influența naturii catalizatorului asupra conversiei la esterificarea acidului salicilic cu metanol este prezentată în figura 8.4. Se remarcă rezultatele mai bune obținute în prezența acidului sulfuric. Influența concentrației acestuia asupra conversiei este ilustrată în figura 8.5 [73].

S-a stabilit totodată dependența liniară a vitezei de esterificare de concentrația catalizatorului, pînă la o anumită limită, fapt confirmat și în alte studii [72, 76, 77, 80, 81].

Compoziția catalizatorului poate afecta în mare măsură calitatea produsului. Pentru sinteza esterilor ftalici s-a propus utilizarea unor adaosuri la catalizatori în scopul îmbunătățirii calității produsului finit. Astfel, la esterificarea în prezența acidului sulfuric adaosurile de formamidă sau acetamidă (aproximativ 0,1% din greutatea alcoolului) conduc la diminuarea impurităților colorante. Aceste adaosuri pot fi folosite și în cataliza cu acid *p*-toluensulfonic. Se citează, de asemenea, adaosuri de clorură de cupru, dietilmaleat sau cărbune activ [82].

În cataliza cu rășini schimbătoare de ioni gradul de reticulare al rășinii este corelat cu activitatea catalitică a acesteia, în sensul influențării mobilității reactanților în interiorul particulei de catalizator (un grad de reticulare mai redus favorizează difuzia), echilibrului de sorbție și reacției pe centrii activi. Astfel, Davini și Tartarelli [56] au stabilit că viteza de esterificare a acidului benzoic cu *n*-butanol, în prezența rășinii Dowex 50W de diferite grade de reticulare, scade cu creșterea gradului de reticulare al rășinii. Totodată, energia de activare este cu atît mai ridicată cu cît reticularea este mai strînsă.

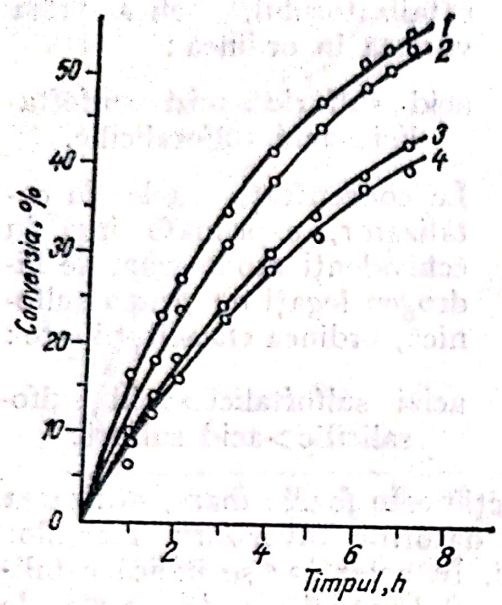


Fig. 8.4. Influența naturii catalizatorului asupra conversiei, la esterificarea acidului salicilic cu metanol ($t=68°C$):
1— H_2SO_4 (5,04% în greutate);
2 — HCl (15,33% în greutate);
3 — $HClO_4$ (8,21% în greutate);
4—p— $CH_3C_6H_4SO_3H \cdot H_2O$ (5,46% în greutate).

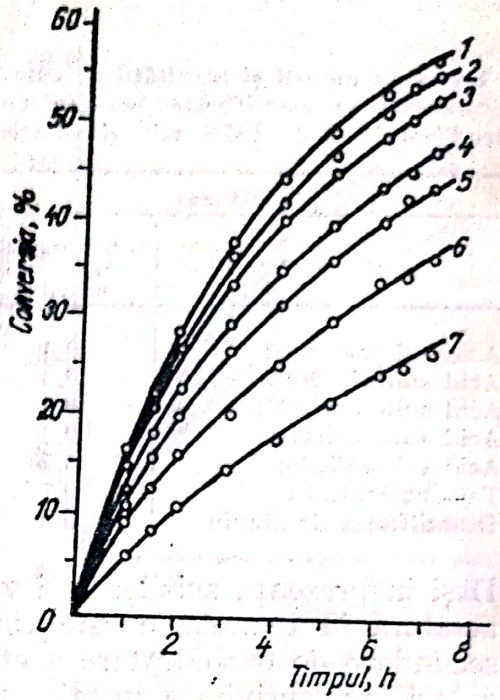


Fig. 8.5. Influența concentrației catalizatorului (H_2SO_4) asupra conversiei, la esterificarea acidului salicilic cu metanol:
1 – 10% (în greutate); 2 – 6,01%; 3 – 5,03%; 4 – 4,00%; 5 – 3,42%; 6 – 2,30%; 7 — 1,16%.

8.3.2.3. INFLUENȚA TEMPERATURII ȘI PRESIUNII

Reacțiile de esterificare sînt favorizate de creșterea temperaturii (fig. 8.6—8.7).

Pentru esterificarea acizilor benzoici și anhidridei ftalice cu metanol, Zahed Hussain și Kamath [76, 77] au propus o ecuație empirică care corelează constanta de viteză cu variabilele de proces:

$$k_T=[a+bW+c(\mathrm{B/A})W]10^{[f-(e/T)]} \qquad (8.2)$$

în care: k_T reprezintă constanta de viteză, $l \cdot mol^{-1} \cdot h^{-1}$;
W—concentrația catalizatorului (H_2SO_4), % greutate;
B/A—raportul molar alcool/acid;
T—temperatura de reacție, K;
a, b, c, e, f—constante empirice.

În cazul esterificării anhidridei ftalice cu metanol, constantele ecuației (8.2) sînt:

$$a=0{,}2114;\ b=-4{,}039 \cdot 10^{-2};\ c=2{,}403 \cdot 10^{-2};\ e=3{,}449;\ f=9{,}405.$$

În procesele de esterificare necatalitice, conduse la temperaturi și presiuni ridicate, creșterea presiunii pînă la o anumită valoare are un efect

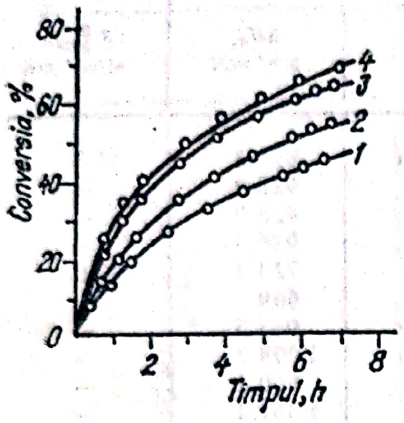


Fig. 8.6. Efectul temperaturii asupra gradului de esterificare a anhidridei ftalice cu metanol (raport molar alcool/anhidridă ftalică=12; catalizator H_2SO_4):
1 — 55°C; 2 — 60°C; 3 — 65°C; 4 — 67°C.

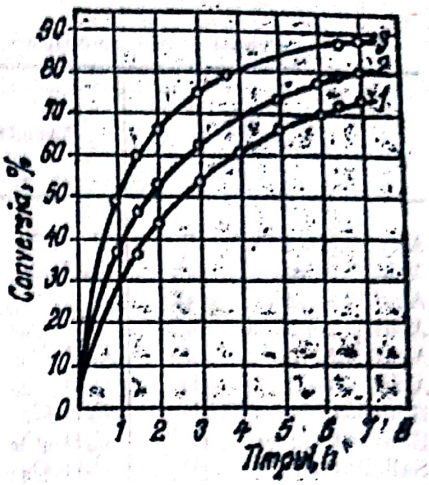


Fig. 8.7. Efectul temperaturii asupra conversiei la esterificarea acidului benzoic cu metanol (raport molar alcool/acid benzoic=12; catalizator H_2SO_4):
1 — 67°C; 2 — 60°C; 3 — 55°C.

favorabil asupra vitezei de reacție și conversiei. De exemplu, la esterificarea acidului tereftalic cu metanol, la 250°C, conversia crește cu presiunea pînă la 110 at, după care rămîne practic constantă [48].

8.3.2.4. Influența structurii reactanților

Rezultatele obținute la esterificarea acizilor aromatici cu alcooli alifatici au indicat scăderea randamentului pe măsura creșterii catenei alcoolului. Creșterea numărului de substituienți în molecula acidului determină scăderea randamentului în ester. De asemenea, substituția în poziția orto are un efect de încetinire a reacției datorită împiedicării sterice [36].

8.4. TERMODINAMICA ESTERIFICĂRII

În general, efectele termice ale reacțiilor de esterificare diferă mult de la un tip de reacție la altul. Esterificările directe ale acizilor aromatici sînt slab exoterme, căldurile de reacție situîndu-se între — 0,8 și — 6 kcal/mol [2].

Cîteva valori ale mărimilor termodinamice pentru o serie de compuși organici implicați în reacțiile de esterificare sînt cuprinse în tabelele 8.4 și 8.5 [83—86].

Tabelul 8.4.

Proprietăți termodinamice ale unor alcooli, acizi și esteri aromatici

Compusul (starea)	Formula	$\Delta G^0_{f,298}$ kcal/mol	ΔH^0_f, kcal/mol	ΔH_c, kcal/mol	S^0_{298}, cal/mol grd
Alcool benzilic (l)	C_7H_8O	—	—38,6	892,3	51,8
Acid *o*-toluic (s)	$C_8H_8O_2$	—	—	928,9	—
Acid *m*-toluic (s)		—	—	928,6	—
Acid *p*-toluic (s)		—	—	926,9	—
Acid salicilic (s)	$C_7H_6O_3$	—101,8	139,9	723,1	42,6
Acid acrilic (l)	$C_3H_4O_2$	—	—	669	—
Benzoat de metil (l)	$C_8H_8O_2$	—	—	943,5	—
Benzoat de etil (l)	$C_9H_{10}O_2$	—	— 88,6	1 098,7	—
Salicilat de metil (l)	$C_8H_8O_3$	—	—126,5	899,1	—
Salicilat de etil (l)	$C_9H_{10}O_3$	—	—	1 051,2	—
Dimetiltereftalat	$C_{10}H_{10}O_4$	—	7,56	—	—

Tabelul 8.5.

Capacități calorice molare ale unor alcooli, acizi și esteri aromatici

Compusul	Formula	C_p, cal/mol grd	Temperatura, °C
Alcool benzilic	C_7H_8O	51,6	25
Acid *o*-toluic	$C_8H_8O_2$	37,672+0,1632 *t*	54 p.t.
Acid *m*-toluic		32,504+0,2552 *t*	54 p.t.
Acid *p*-toluic		36,856+0,1441 *t*	130 p.t.
Acid salicilic	$C_7H_6O_3$	38,0	15
Benzoat de metil	$C_8H_8O_2$	49,4	0
Benzoat de etil	$C_9H_{10}O_2$	57,8	19,6
Salicilat de metil	$C_8H_8O_3$	59,4	25

8.5. CINETICA ESTERIFICĂRII

8.5.1. ESTERIFICAREA ACIZILOR BENZOICI

Pentru esterificarea acidului benzoic cu metanol, în prezența acidului sulfuric, valorile constantelor din ecuația (8.2) diferă în funcție de valoarea raportului molar alcool/acid [76]:

— raport molar 5—12,

$$k_T=[11{,}19\cdot10^{-2}-21{,}91\cdot10^{-2}W+5{,}718\cdot10^{-2}(\mathrm{B/A})W]10^{[12{,}05-(415-9/T)]} \quad (8.3)$$

— raport molar 20—32,

$$k_T=[6{,}9\cdot10^{-2}-17{,}89\cdot10^{-2}W+2{,}114\cdot10^{-2}(\mathrm{B/A})W]10^{[10{,}56-(3481/T)]} \quad (8.4)$$

Valorile coeficienților empirici pentru acizii *m*- și *p*-substituiți sînt prezentate în tabelul 8.6.

Tabelul 8.6.

Valorile constantelor în ecuația (8.2) pentru acizii benzoici *m*- și *p*-substituiți

Substituentul	$a\times10^3$	$-b\times10^3$	$c\times10^3$	e	f
$m-CH_3$	8,652	16,91	2,113	3296	9,96
$m-OH$	14,660	19,33	2,181	3 272	9,93
$m-Cl$	6,952	19,17	2,188	3 261	9,68
$m-Br$	5,784	19,95	2,245	3 263	9,67
$m-NO_2$	5,676	18,76	2,144	3 259	9,49
$p-OH$	7,163	20,46	1,914	3 262	9,75
$p-CH_3$	11,40	19,49	2,152	3 260	9,81
$p-Cl$	14,58	19,55	2,172	3 263	9,78
$p-Br$	12,19	19,36	2,178	3 259	9,76
$p-NO_2$	17,66	19,76	2,152	3 275	9,50

Viteza de esterificare a acidului benzoic cu metanol, în prezență de cationiți (Dowex 50W—X8), poate fi exprimată prin relația [72]:

$$-r_A = k(C_A C_B - C_D C_E/K) \qquad (8.5)$$

în care: C_A reprezintă concentrația acidului benzoic, mol/l;
C_B—concentrația metanolului, mol/l;
C_D—concentrația benzoatului de metil, mol/l;
C_E—concentrația apei, mol/l;
K—constanta de echilibru.

Constanta de viteză, k, este corelată cu raportul molar metanol/acid benzoic, B, cantitatea de catalizator, W, și temperatura, T, prin relația:

$$k = [-0{,}00708 + 0{,}1118 \lg B]10^{(0{,}004915W - 1{,}858/T)} \qquad (8.6)$$

Dependența de temperatură a constantei k este prezentată în figura 8.8. Energia de activare a reacției este 8,50 kcal/mol (la $W=11{,}236$ și $B=21{,}448$).

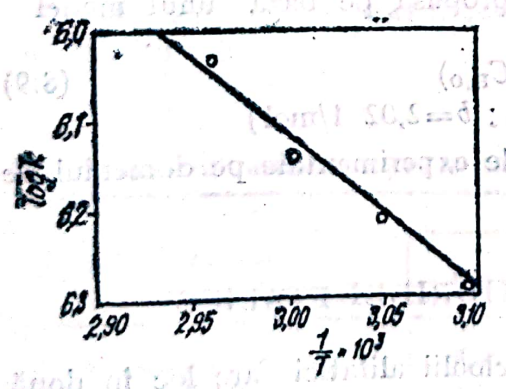


Fig. 8.8. Variația cu temperatura a constantei vitezei de esterificare a acidului benzoic cu metanol.

S-a remarcat că în reacțiile dintre acizii aromatici și alcoolul benzilic în prezență de Zeokarb 225, vitezele de esterificare se situează în ordinea: acid benzoic > acid *o*-hidroxibenzoic > acid *o*-clorbenzoic > acid *o*-aminobenzoic.

Creşterea tăriei acidului determină scăderea vitezei de reacţie şi a randamentului [36].

Într-un studiu cinetic asupra procesului de esterificare a acidului benzoic cu *n*-butanol, în cataliză omogenă, cu eliminarea azeotropă a apei de reacţie, s-a propus o ecuaţie cinetică ireversibilă, de ordinul doi [87]:

$$\frac{dx}{d\tau} = A e^{-E/R(t_1+273)}[cat][Ac]_0(1-x)(\alpha-x) \qquad (8.7)$$

în care: x reprezintă conversia acidului benzoic;
A—factorul de frecvenţă;
E—energia de activare;
$[Ac]_o$—concentraţia iniţială a acidului benzoic;
[cat]—concentraţia catalizatorului (ioni H^+);
t_1—temperatura masei de reacţie, °C;
α—raportul molar iniţial *n*-butanol/acid benzoic.

În relaţia (8.7) raportul E/R are valoarea 9 610 K^{-1}.

Pentru diesterificarea acidului benzoic cu etilenglicol (EG) şi 1,2-propilen-glicol (PG), valorile energiilor de activare sînt [88]:

$$E_{EG}=7{,}93 \text{ kcal/mol}; \quad E_{PG}=13{,}22 \text{ kcal/mol}$$

8.5.2. ESTERIFICAREA ACIDULU I SALICILIC

Dependenţa constantei vitezei de esterificare a acidului salicilic cu metanol, în prezenţa acidului sulfuric, de variabilele de proces este descrisă de relaţia [73]:

$$k_T=[0{,}1713-0{,}07236W+0{,}0198(B/A)W]\cdot 10^{5{,}875-2328/T} \qquad (8.8)$$

Rezultatele experimentale obţinute la studiul esterificării acidului salicilic cu metanol, în prezenţa răşinii Dowex 50W—X8, au indicat drept treaptă determinantă de viteză reacţia dintre acidul salicilic protonat şi metanolul din soluţie. Ecuaţia cinetică propusă pe baza unui model Langmuir-Hinshelwood,

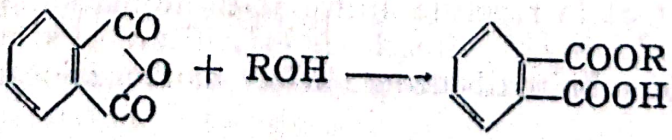
$$r=k'C_{AS}C_M/(1+bC_{H,O}) \qquad (8.9)$$

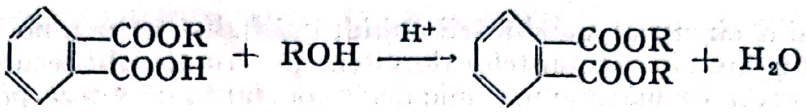
$$(k'=3{,}11\cdot 10^{-3} \text{ 1/mol min}; \; b=2{,}02 \text{ 1/mol})$$

a condus la o bună concordanţă cu datele experimentale pe domeniul de conversie studiat [71].

8.5.3. ESTERIFICAREA ANHIDRIDEI FTALICE

Esterificarea anhidridei ftalice cu acloolii alifatici are loc în două trepte:





Prima treaptă este foarte rapidă și aproape totală la dizolvarea anhidridei în alcool. Esterificarea celei de a doua grupe carboxilice este mai lentă și necesită activare cu catalizator sau prin ridicarea temperaturii.

Ecuația de viteză pentru cea de-a doua treaptă, în cazul esterificării cu metanol, corespunde unei cinetici de ordinul doi, adică viteza de reacție este proporțională cu pătratul concentrației monoesterului. Valorile experimentale ale constantei de viteză variază între $7{,}09 \cdot 10^{-2}$ și $24{,}34 \cdot 10^{-2}$ l/mol·h în funcție de condițiile de lucru (raport molar, temperatură, concentrația monoesterului). Variația constantei de viteză cu parametrii de proces este exprimată de relația (8.2). Energia de activare și factorul de frecvență sînt 15,88 kcal/mol și, respectiv, $2{,}54 \cdot 10^9$ [77].

Datele lui van der Zeeuw [7], obținute la esterificarea anhidridei ftalice cu alcooli primari normali C_4—C_{10}, indică creșterea vitezei de reacție cu lungimea catenei alcoolului. Valorile energiei de activare pentru esterificarea cu *n*-butanol, *n*-pentanol și *n*-decanol sînt de 15,6, 15,4 și, respectiv, 15 kcal/mol. Cu exces de alcool, ecuația de viteză, de forma Goldschmidt, corespunde satisfăcător cu datele experimentale:

$$\frac{dx}{d\tau} = kr[\text{cat}]\frac{a-x}{r+x} \qquad (8.10)$$

în care: a reprezintă concentrație inițială a acidului de esterificare (monoesterul);
x—concentrația diesterului la un moment dat;
[cat]—concentrația catalizatorului;
r—parametrul Goldschmidt;
k—constanta de viteză, l/mol h;
τ—timpul, h.

Valorile r și k pentru esterificarea cu alcooli C_4—C_{10} sînt prezentate în tabelul 8.7.

Tabelul 8.7.

Parametrii Goldschmidt pentru esterificarea monoesterilor ftalici cu alcooli C_4—C_{10}

Alcoolul	Concentrații, mol/l			Raport molar alcool/monoester	r
	alcool	monoester	catalizator		
n—Butanol	8,02	0,790	0,011	11,0/1	0,97
n—Pentanol	7,27	0,542	0,017	13,5/1	0,55
n—Hexanol	6,32	0,506	0,012	12,5/1	0,31
n—Heptanol	5,53	0,504	0,012	11,0/1	0,15
n—Octanol	5,15	0,369	0,009	14,0/1	0,53
n—Nonanol	4,54	0,414	0,012	11,0/1	0,36
n—Decanol	4,16	0,398	0,012	10,7/1	0,22

Scanned with OKEN Scanner

Studiul cinetic al esterificării anhidridei ftalice cu octanoli a evidenţiat valori apropiate ale constantelor de viteză pentru alcoolii secundari izomeri, dar cu un ordin de mărime mai mic decît constanta de viteză pentru alcoolul primar. S-a stabilit totodată următoarea ordine de eficacitate a catalizatorilor studiaţi, apreciată după creşterea vitezei de reacţie [89]:

acid sulfuric > acid *p*-toluensulfonic > acid benzensulfonic > acid β-naftalinsulfonic.

8.5.4. ESTERIFICAREA ACIZILOR NAFTOICI

Datele cinetice obţinute la esterificarea acizilor 1-naftoici 4-substituiţi cu metanol, în prezenţa acidului clorhidric, au fost corelate printr-o ecuaţie Goldschmidt [90]:

$$k = \frac{[(a+r)\ln a/(a-x)]-x}{rc\tau} \qquad (8.11)$$

în care: k reprezintă constanta vitezei de reacţie, 1/mol s;
a—concentraţia iniţială a acidului organic;
x—concentraţia esterului;
c—concentraţia catalizatorului;
r—parametrul Goldschmidt, care exprimă încetinirea reacţiei datorită apei formate (r=0,99);
τ—timpul.

Valorile constantei de viteză şi energiei de activare pentru cîteva reacţii de esterificare sînt date în tabelul 8.8.

Constantele de viteză pentru esterificarea cu metanol a acizilor 2-naftoici substituiţi, în prezenţa acidului sulfuric, sînt cuprinse în tabelul 8.9 [91].

Tabelul 8.8

Constantele de viteză şi energiile de activare pentru esterificarea unor acizi 1-naftoici- 4-substituiţi cu metanol (catalizator HCl)

Substituent	$k.10^4$ l.mol^{-1} .s^{-1}, 30°C	$k.10^4$ l.mol^{-1} .s^{-1}, 40°C	E_a (kcal.mol^{-1})
—	0,83	2,27	19,0
Cl	0,67	1,56	15,9
Br	0,95	2,12	15,2
CH_3	1,04	2,36	15,5
OCH_3	0,75	2,00	18,5
NO_2	0,49	1,05	14,4

Tabelul 8.9.

Constantele de viteză pentru esterificarea cu metanol a acizilor 2-naftoici substituiţi

Substituentii	$k.10^4$ l.mol^{-1} .s^{-1}, 30°C	$k.10^4$ l.mol^{-1} .s^{-1}, 40°C
—	2,47	3,54
6—F	1,99	3,71
6—Cl	1,85	3,18
6—Br	2,27	5,45
6—OCH_3	2,39	4,77
6—CH_3	2,72	6,20
6—$COCH_3$	2,13	5,31
6—SO_2CH_3	1,58	4,17
3—F	2,86	6,43
3—Cl	1,28	2,88
3—Br	0,94	2,06
3—CH_3	1,12	2,05
3—OCH_3	15,60	27,40

Scanned with OKEN Scanner

8.6. TEHNOLOGIA ESTERIFICĂRII

Procesele de esterificare se pot realiza continuu sau discontinuu, catalitic sau necatalitic, în sistem omogen sau în sistem eterogen.

Instalațiile de esterificare sînt relativ simple. Reactorul este prevăzut, de obicei, cu coloană de distilare pentru eliminarea apei și/sau a esterului. Eliminarea acestora depinde de volatilitatea produsului. În cazul în care produsul este ușor volatil, acesta se distilă și se separă de apa antrenată. În alte cazuri, cînt esterul este mai greu volatil, apa de reacție este antrenată de către alcoolul în exces (de exemplu, la obținerea benzoatului sau ftalatului de butil).

Materialele de construcție a aparaturii trebuie să reziste la acțiunea corozivă a reactanților și catalizatorului. Reactorul de esterificare se confecționează, în general, din oțeluri aliate Cr—Ni sau Cr—Ni—Mo. Se mai utilizează cupru, metal Monel (aliaj nichel—cupru cu un conținut de 30—40% cupru), aliaje nichel-molibden.

Instalațiile de esterificare diferă în funcție de procedeul de sinteză aplicat și de modul de îndepărtare a apei sau esterului. În figura 8.9 este prezentată schema unei instalații de esterificare discontinuă cu îndepărtarea apei prin distilare azeotropă cu un solvent inert [2].

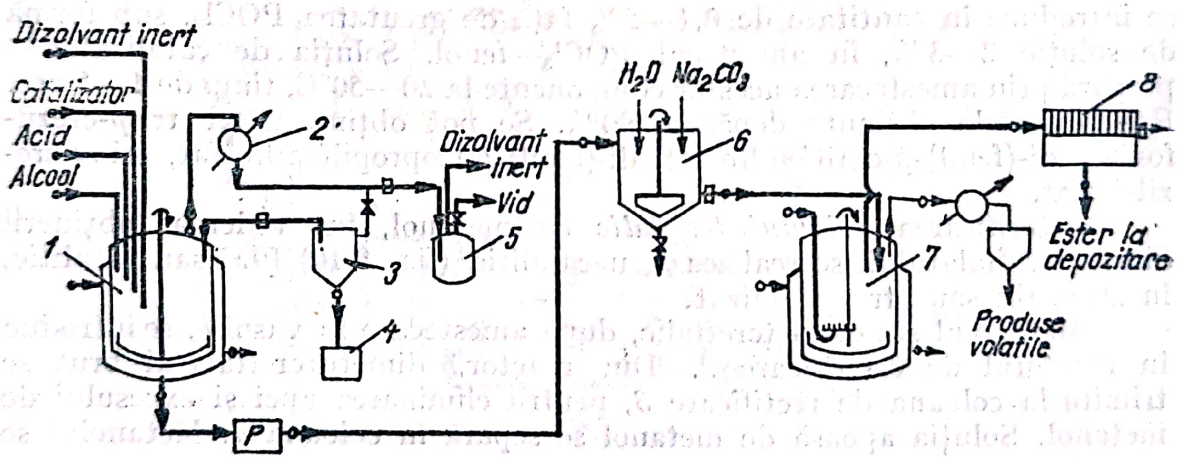


Fig. 8.9. Schema unei instalații de esterificare discontinuă, cu îndepărtarea apei prin distilare azeotropă.

În reactorul *1* se introduce alcoolul, acidul, dizolvantul inert și catalizatorul. Amestecul se încălzește la fierbere, sub agitare, iar azeotropul apă-solvent distilă, condensează în condensatorul *2* și se separă în vasul *3*. Stratul apos separat se colectează în vasul *4*, iar solventul se recirculă. După terminarea reacției se distilă solventul la vid, colectîndu-se în vasul de recepție *5*. Esterul brut trece la natralizare și spălare în vasul *6*, după care se purifică cu cărbune activ în *7*. Tot aici se îndepărtează prin barbotare de abur solventul reținut în ester. După filtrare pe filtrul *8* esterul pur este trecut la depozitare.

Condițiile de lucru diferă mult de la un proces la altul, chiar în cazul obținerii aceluiași produs, în special în funcție de natura catalizatorului și a reactanților. Astfel. esterii *acizilor hidroxiaromatici* cu fenoli se pot obține prin încălzire la 230—400°C, în prezența catalizatorilor pe bază de arsen, bismut, titan, molibden, staniu sau zinc [92]. Reacția de obținere a esterilor din halogenuri de alchil, o sare alcalină și un acid carboxilic, în prezența unor catalizatori pe bază de sulf, seleniu, telur, cu adaos de iodură, se conduce la temperaturi cuprinse între 90—180°C și presiuni de 0,5—10 at [51].

Diesterificarea *acidului 2, 6-naftalin-dicarboxilic* cu metanol în mare exces, în autoclavă la 80°C, în prezență de acid sulfuric [93] conduce la un pordus de înaltă puritate, cu randament de 92%.

Esterii normal- și izoamilici ai *acidului salicilic* se obțin cu randamente bune (75—80%), prin fierberea acidului salicilic cu alcoolii corespunzători, în prezență de sulfocloruri aromatice, pînă la încetarea eliminării apei. Masa de reacție se amestecă cu tetraclorură de carbon, se spală stratul organic cu soluție apoasă de carbonat de sodiu 5% și cu apă. Esterul se purifică prin distilare [34].

Conform unui brevet recent [94], esterii aromatici ai *acidului ortofosforic* (*triarilfosfați*) se pot prepara prin reacția dintre oxiclorura de fosfor și fenol sau alchilfenoli, în prezența catalizatorilor cloruri metalice ($CaCl_2$, $MgCl_2$, $AlCl_3$, $ZnCl_2$), la temperaturi cuprinse între 50 și 180°C și presiuni de 760—10 mmHg, raport molar $POCl_3$/fenol de 1/3—1/4. Catalizatorul se introduce în cantitate de 0,1—5% față de greutatea $POCl_3$, sub formă de soluție 2—3%, în amestecul $POCl_3$—fenol. Soluția de catalizator se prepară prin amestecarea acestor componente la 20—50°C, timp de 1—5 ore. Randamentele obținute depășesc 90%. Se pot obține astfel tri-*p*-crezil-fosfat, di-(fenil)-*p*-octilfenilfosfat, di-(fenil)-*p*-izopropilfenilfosfat, tri-*m*-crezil-fosfat.

Esterificarea *acidului tereftalic* cu metanol, în vederea obținerii dimetiltereftalatului, se realizează necatalitic (fig. 8.10) [95] sau catalitic, în strat fix sau strat fluidizat.

Metanolul și acidul tereftalic, după amestecare în vasul *1*, se introduc în reactorul de esterificare *2*. Din reactor, dimetiltereftalatul brut se trimite la coloana de rectificare *3*, pentru eliminarea apei și excesului de metanol. Soluția apoasă de metanol se separă în coloana *4*. Metanolul se

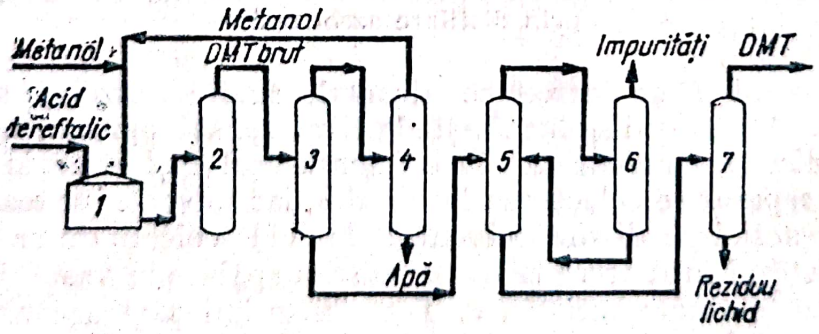


Fig. 8.10. Schema unei instalații de obținere a dimetiltereftalatului prin procedeul necatalitic.

separă ca produs de vîrf şi se recirculă la esterificare. Dimetiltereftalatul se fracţionează în coloana *5*. Produsul de vîrf trece la coloana *6* pentru separarea produselor secundare cu punct de fierbere scăzut, după care se reîntoarce la coloana *5*. Reziduul lichid din *5* se supune purificării în coloana de rectificare *7*. Aici separă ca produs de vîrf dimetiltereftalatul comercial (DMT), iar reziduul lichid se reîntoarce în proces.

Pentru esterificarea catalitică a acidului tereftalic cu metanol s-au propus catalizatori de aluminiu, titan, zinc şi staniu pe suport de silicagel [96]. Randament aproape cantitativ în dimetiltereftalat a fost obţinut prin esterificarea continuă în două trepte [97, 98] a acidului tereftalic cu metanol, într-un reactor în strat fluidizat, încărcat cu bile de oţel sau perle de silicagel activ, la 290—325°C. Reacţia se perfectează într-un alt reactor, cu silicagel în strat fix, ce operează la 280—350°C.

Scăderea conţinutului de produse secundare la esterificarea acidului tereftalic cu etilenglicol se poate realiza prin utilizarea unor catalizatori obţinuţi prin interacţiunea unor compuşi de titan şi stibiu în glicoli. Prin conducerea procesului la 197°C şi presiune de 1 at se asigură scurtarea duratei de reacţie şi îmbunătăţirea calităţii produsului [99].

Esterii alilici ai acizilor *izo-* şi *tereftalici* se pot obţine din diclorurile acide corespunzătoare şi alcool alilic (fig. 8.11) [25].

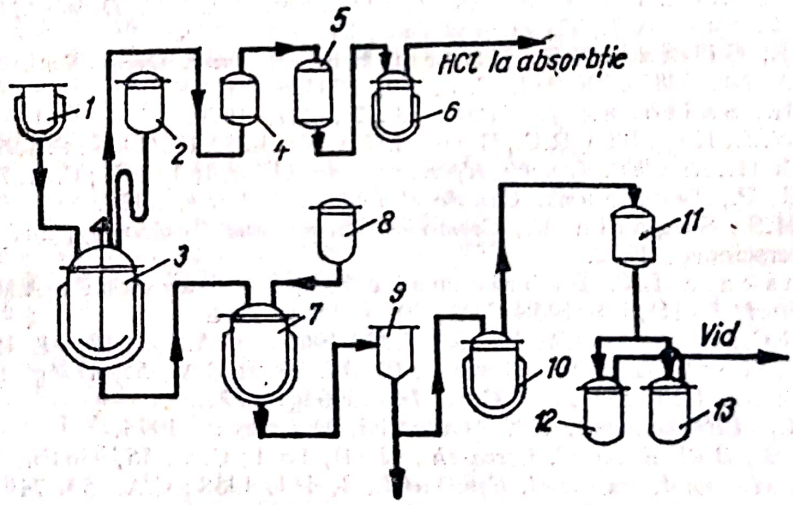


Fig. 8.11. Schema unei instalaţii de obţinere a esterilor dialilici ai acizilor izo- şi tereftalici.

Din vasul de măsură *1*, dicloranhidrida topită se introduce printr-o conductă încălzită în reactorul *3*. Se încălzeşte sub agitare la 75—85° şi se introduce prin dozatorul *2* alcoolul alilic. Gazele ce ies din reactor trec prin condensatorul *4* şi răcitorul *5* răcit cu solă. Acidul clorhidric răcit trece la absorbţie în apă. Alcoolul alilic condensat în răcitorul *5*, care conţine o mică cantitate de impurităţi (clorură de alil şi apă), se colectează în colectorul *6*, de unde trece la regenerare.

După terminarea reacţiei, din esterul brut se distilă sub vid alcoolul alilic care, după trecere prin condensatorul *4* şi răcitorul *5*, se colectează

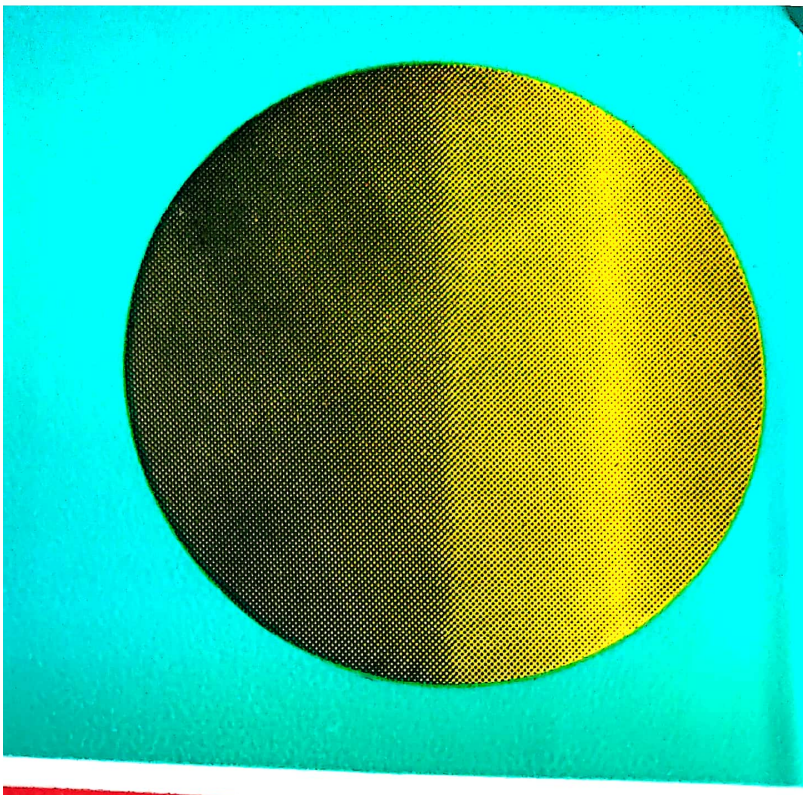
în vasul *6*. Esterul se neutralizează apoi în vasul *7* cu soluție alcalină din vasul *8*. După neutralizare, masa de reacție trece la separare în vasul florentin *9*. Stratul organic inferior (esterul) este trimis în blazul *10*, unde se distilă sub vid. Vaporii dialilizoftalatului condensează în condensatorul *11* și se colectează în vasele colectoare *12* și *13*. Prima fracție din vasul *12*, care conține și o cantitate de apă, se retrimite în vasul florentin *9*.

8. BIBLIOGRAFIE

1. Bărbulescu E., Bărbulescu N., Greff C., *Reacții ale compușilor organici* Ed. Tehnică, București, 1972.
2. Drimuș I., Spiliadis A., Stoica R., *Procese fundamentale în industria organică de sinteză*, II, Ed. Tehnică, București, 1964.
3. Neniţescu C.D., *Tratat elementar de chimie organică*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1966.
4. Groggins P.H., *Unit Processes in Organic Synthesis*, *5th* Ed., McGraw Hill, New York, 1958.
5. Puskas I., Fields E.K., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.*, 9 (3), 403, 1970.
6. Der Huang I., Dauerman L., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.*, 8 (3), 227, 1969.
7. van der Zeeuw A.J., *Chem. and Ind.*, 29, 978, 1969.
8. Corey E.J., Gilman N.E., Ganem B.E., *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 5616, 1968.
9. Brevet S.U.A. Nr. 3387.020/1968. C.A., 69, 27052e, 1968.
10. Tanabe K., Saito K., *J. Catal.*, 35 (2), 247, 1974.
11. Kramer W.E., Kimble R.C., Brevet S.U.A. Nr. 3.280.175/1966 ; C.A. 66, 2337f, 1967.
12. Bohnsack H., *Rieschst. Aromen, Kpererpflegem*, 21 (5), 163, 1971 ; C.A., 75, 25214j, 1971.
13. Jeancard P., *Les parfums, Chimie et Industrie*, Paris, 1927.
14. Balsam M.S., Sagarin E., *Cosmetics Science and Technology*, *2nd* Ed., I, Willey Interscience, 1972.
15. Volkovinskaia L.P., Fabricinaia T.J., Pozharskaia A.M., *Him. Farm. Jurnal*, 2 (11), 60, 1968 C.A., 70, 71052z, 1969.
16. Huber R.C., Brevet S.U.A. Nr. 3.164.520/1965 ; C.A., 62, 8952d, 1965.
17. Meyer Fr., Kerk L., *Arch. Toxicol.*, 18, 31, 1960 ; C.A., 55, 4776g, 1961.
18. Brevet englez Nr. 1.207.571/1970. C.A., 74, 25001g, 1971.
19. Avram M., *Antidăunători*, Ed. Academiei, București., 1974.
20. Hocking B., *Bull. Entomol. Research.*, 52 (1), 1961 ; C.A., 56, 9161b., 1962.
21. Aldea M., *Microbiol. Parazitol. Epidemiol.*, 3, 441, 1958 ; C.A., 53, 7497d, 1959.
22. Happe W., Dellian C., Brev. R.F.G., Nr. 1011848/1957 ; C.A., 54, 7165a, 1960.
23. Norie K., Todayoshi S., Brev. japonez Nr. 75—100389/1975 ; C.A., 84, 19067h, 1976.
24. Sherwood P.W., *Chem. Process.*, 15 (10), 8, 1969.
25. Uspenskaia I.N., Moțarev G.V., *Him. Prom.*, 4, 257, 1976.
26. Temnova I.S., Uspenskaia D.N., Moțarev G.V., Dodonova L.M., *Him. Prom.*, 2, 98, 1978.
27. Stern R.L., Bolan E.N., *Chem. and Ind.*, 20, 825, 1967.
28. Clark M.W., Brevet R.F.G., Nr. 2038727/1971 ; C.A., 74, 99654d, 1971.
29. Guerin J., *Bull. Soc., Pharm. Lille*, 2, 71, 1956 ; C.A., 51, 3504f, 1957.
30. Thorp I.D., Nottorf H.A., Herr C.H., Hoover T.B., Wagner R.B., Weisgberger C.A., Wilkins J.P., Whitmore F.C., *Ind. Eng. Chem.* 39 (10), 1300, 1947.
31. Rueggeberg W.H., Ginsberg A., Frantz R.K., *Ind. Eng. Chem.*, 38 (2), 207, 1946;.
32. Michalski J., Kowalski A., Brevet polonez, Nr. 47.664/1963 ; C.A., 61, 4276h, 1964.

Scanned with OKEN Scanner

80. Leys C.E., Othmer D.F., *Trans. Am. Inst. Chem. Engrs.*, 41, 157, 1945.
81. Berman S;. Meenychuk A.A., Othmer D.F., *Ind. Eng. Chem.*, 40, 1312, 1948.
82. Sherwood P.W., *Chem. Process.*, 15 (11), 4, 1969 ; *Express Informatia. Prom. Org. Sintez.*, 5, 5, 1970.
83. Nenițescu C.D., *Manualul Inginerului Chimigt*, II, Ed. Tehnică, București, 1952.
84. Perry R.H., Chilton C.H., *Chemical Engineers' Handbook*, Mc Graw Hill, 1973.
85. Webst R.C., *Handbook of Chemitry and Physics*, 52*nd* Ed., The Chemical Rubber Co., 1971 — 1972.
86. Elliot J.H., Chris M., *J. Chem. and Engng.* Data, 13 (4), 475, 1968.
87. Marconi P.F., Davini P., Giorgini M., Palandri G., Tartarelli R., *Chim. e Ind.*, 56 (2), 117, 1974.
88. Blaga A., Vlădea R., Zver M., Simon M., *Rev. Chim.*, 29 (7), 629, 1978.
89. Kapkin V.D., Başkirov A.N., Grojan M.M., *Neftehimia*, 7 (1), 97, 1967.
90. Baliah W., Ananthakrishna N Idar P., Sivaprakasam R., *Indian J. Chem.*, 9, 1337, 1971.
91. Baliah W., Ananthakrishna Nadar P., *Indian J. Chem.*, 11, 886, 1973.
92. Oka I., Suzuki K;., Urasaki T., Shima T., Brevet japonez, Nr. 74-14441/1974 ; C.A., 81, 3622n, 1974.
93. Shima T., Yoshimura M., Kurisumi F., Brevet japonez 74-00174/1974 ; C.A., 81, 25458r, 1974.
94. Rubțova I.K., Kirilovici V.I., Nosovski Yu. E., Harasova A.N., Grișin F.A., Ciugunov A.N., Brevet U.R.S.S., Nr. 595328/1978 ; *Ref. J. Him.*, 7H 254π, 1979.
95. *** *Hydrocarbon Process.*, 54 (11), 131, 174, 207, 208, 1975.
96. List F., Wember K., Brevet R.F.G., Nr. 2.243.240/1974 ; C.A., 80, 133058y, 1974
97. List F., Alfs H., Wember K., Orlowski F.A., Brevet R.F.G., Nr. 2.227., 396/1974 ; C.A., 80 95526q, 1974.
98. Wulf H.D., List F., Wember K., Wilke N., Brev. R.F.G., Nr. 2.224.869/1973 ; C.A. 80, 70554j, 1974.
99. Timura K., Tarasima S., Kawasima S., Simonihara I., Brevet japonez, Nr. 50-23463/1975 ; *Express Informatia. Prom. Org. Sintez*, 27, 22, 1976.



Din multitudinea de materiale accesibile, în urma unei ample documentări, au fost selectate și sistematizate informațiile considerate absolut necesare pregătirii de specialitate a inginerului chimist organician.

Modul de abordare a tematicii permite cunoașterea — într-o succesiune logică, de la simplu la complex, de la chimismul reacției la modelarea procesului chimic — a problematicii ingineriei chimice în tehnologiile organice.

În străduința de a conferi lucrării un caracter cît mai unitar, autorii au încercat să păstreze un echilibru între noțiunile clasice și elementele moderne ale ingineriei chimice.

Cu convingerea că o lucrare de o atare complexitate este oricînd susceptibilă de a fi îmbunătățită, autorii își exprimă gratitudinea față de toți cei care prin sugestii făcute vor contribui la îmbogățirea conținutului.

Lei 28

Scanned with OKEN Scanner